



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

SYNARA MARIA DE ALMEIDA SANTOS

**ARGILA MONTMORILONITA MODIFICADA COM COMPLEXOS FERRO-
CYCLAM E CATALISADOR DE JACOBSEN COMO MODELO BIOMIMÉTICO
PARA OXIDAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS**

**MODIFIED MONTMORILLONITE CLAY WITH IRON-CYCLAM AND JACOBSEN
CATALYST COMPLEXES AS BIOMIMETIC MODEL FOR TEXTILE DYE
OXIDATION**





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

SYNARA MARIA DE ALMEIDA SANTOS

**ARGILA MONTMORILONITA MODIFICADA COM COMPLEXOS FERRO-
CYCLAM E CATALISADOR DE JACOBSEN COMO MODELO BIOMIMÉTICO
PARA OXIDAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS**

Dissertação de Mestrado apresentado ao
Programa de Pós-Graduação em Química,
da Universidade Federal de Sergipe, para a
obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Valéria Priscila de Barros

Coorientador: Prof. Dr. Fábio Gorzoni Doro

**MODIFIED MONTMORILLONITE CLAY WITH IRON-CYCLAM AND JACOBSEN
CATALYST COMPLEXES AS BIOMIMETIC MODEL FOR TEXTILE DYE OXIDATION**

Master dissertation presented to the
Graduate Program in Chemistry of the
Federal University of Sergipe to obtain
MSc. in Chemistry.



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

Santos, Synara Maria de Almeida
S237a Argila montmorilonita modificada com complexos ferrocyclam e catalisador de Jacobsen como modelo biomimético para oxidação de corantes têxteis / Synara Maria de Almeida Santos ; orientadora Valéria Priscila de Barros - São Cristóvão, 2019.
64 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2019.

1. Química. 2. Corantes e coloração (Microscopia). 3. Citocromo P-450. 4. Compostos macrocíclicos. 5. Catalisadores. I. Barros, Valéria Priscila de orient. II. Título.

CDU 54:679.861



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Synara Maria de Almeida Santos apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 27/02/2019.

Prof.ª Dr.ª Valéria Riscila de Barros
Departamento de Química do Campus de Itabaiana - UFS

Prof.ª Dr.ª Renata Cristina Kiatkoski Kaminski
Departamento de Química do Campus de Itabaiana - UFS

Prof. Dr. Luciano Evangelista Fraga
Departamento de Química do Campus de Itabaiana - UFS

RESUMO

Estudos mostram que a biotransformação de corantes azo pode ser responsável pela formação de aminas, benzidinas e outros intermediários com potencialidade carcinogênica e mutagênica. A formação desses produtos ocorre via reações de oxidação e/ou redução catalisadas pelo citocromo P450 (CYP450). Porém, devido às dificuldades em se trabalhar com enzimas, o uso de compostos modelos do CYP450 vem se destacando nos estudos de catálise de diversas substâncias. A imobilização desses catalisadores biomiméticos em suportes sólidos é uma área de destaque pois, além de prevenir a formação de dímeros inativos e a auto oxidação, aumenta a atividade catalítica e a seletividade dessas reações permitindo a recuperação e o reuso desses catalisadores. Dentre os diversos suportes utilizados, as argilas têm se destacado devido às vantagens oferecidas: custo, ambientalmente amigáveis e estáveis quimicamente. Neste trabalho, os modelos biomiméticos do CYP450, cloreto de *cis*-diclorocyclamferro(III) (FeCy) e cloreto de N,N'-bis(3,5-di-terc-butilsalicideno)-1,2-cicloexanodiaminomanganês(III) - catalisador de Jacobsen - (JBN), foram imobilizados em argila montmorilonita K10 (Mt) e montmorilonita sódica (Mt-Na⁺) e utilizados na oxidação do corante reativo laranja 16 (RL16). Os catalisadores obtidos foram quantificados por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) obtendo os valores, por grama de suporte, de $1,34 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ para FeCyMt, $1,93 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ para o FeCyMt-Na⁺ e $3,07 \times 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$ para JBNMt-Na⁺ e valores de área superficial de $245 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para FeCyMt, $314 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para FeCyMt-Na⁺ e $255 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para JBNMt-Na⁺. Os espectros de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos materiais suportados revelaram ausência de alterações dos estiramentos vibracionais característicos da montmorilonita. As imagens obtidas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) indicou a ausência de modificação da superfície da montmorilonita após a imobilização dos catalisadores. Nos difratogramas de raio X (DRX), utilizando o plano de reflexão (001) foi possível observar um aumento das distâncias basais da montmorilonita após a imobilização confirmando assim, a presença dos catalisadores na região interlamelar. A estabilidade térmica dos materiais suportados foi comprovada através das curvas termogravimétricas. Posteriormente foram realizadas as reações de oxidação do corante reativo laranja 16 (RL16), sob temperatura ambiente, utilizando razão molar 1: 5: 2500 (catalisador: substrato: oxidante) e quantidade de catalisador de $2,0 \times 10^{-7}$ para FeCyMt e FeCyMt-Na⁺ e $5,0 \times 10^{-8}$ para o JBNMt-Na⁺, utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante.

A oxidação foi monitorada, por espectrofotometria UV-Vis molecular, no intervalo de tempo de 0 a 1440 minutos, pelo desaparecimento da banda de absorção em 492 nm. Os estudos da oxidação foram realizados em meio aquoso, ácido e básico. As reações em meio aquoso e em pH 6, 8 e 10 não apresentaram alterações no espectro do corante. Em pH 2 e 4, os catalisadores FeCyMt e FeCyMt-Na⁺ apresentaram 100% de oxidação em intervalo de tempo de 480 min para o pH 2. Para o catalisador JBNMt-Na⁺ houve oxidação de 66% em pH 2. Os catalisadores FeCyMt, FeCyMt-Na⁺ e JBNMt-Na⁺, apresentaram estabilidade e eficiência nas reações de oxidação do corante RL16.

Palavras-chaves: corantes azo, citocromo P450, ligantes macrocíclicos, catalisador de Jacobsen, reativo laranja 16.

ABSTRACT

Studies show that the biotransformation of azo dyes may be responsible for the formation of amines, benzidines and other intermediates with carcinogenic and mutagenic potential. The formation of these products occurs via oxidation and / or reduction reactions catalyzed by cytochrome P450 (CYP450). However, due to difficulties in working with enzymes, the use of model compounds of CYP450 has been highlighted in studies of catalysis of several substances. The immobilization of these biomimetic catalysts in solid supports is a prominent area because, in addition to preventing the formation of inactive dimers and self-oxidation, it increases the catalytic activity and the selectivity of these reactions allowing the recovery and reuse of these catalysts. Among the various supports used, clays have stood out due to the advantages offered: cost, environmentally friendly and chemically stable. In this study, the biomimetic models of CYP450, *cis*-diclorocyclamferro (III) chloride (FeCy) and *N*, *N'*-bis (3,5-di-*tert*-butylsalicidene) -1,2-cyclohexanediaminomanganese (III) chloride (JBN) were immobilized on montmorillonite K10 (Mt) and montmorillonite sodium (Mt-Na⁺) and used to oxidize the orange reactive dye 16 (RL16). The catalysts obtained were quantified by flame atomic absorption spectrometry (FAAS), obtaining the values per support gram of $1.34 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ for FeCyMt, $1.93 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ for FeCyMt-Na⁺ and $3.07 \times 10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$ for JBNMt-Na⁺ and surface area values of $245 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for FeCyMt, $314 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for FeCyMt-Na⁺ and $255 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for JBNMt-Na⁺. The Fourier Transform Infrared (FTIR) spectra of the supported materials revealed no changes in the vibrational stretches characteristic of montmorillonite. The images obtained by scanning electron microscopy (SEM) indicated the absence of modification of the surface of the montmorillonite after the immobilization of the catalysts. In the X-ray diffractograms (XRD), using the reflection plane (001), it was possible to observe an increase in the basal distances of montmorillonite after immobilization, thus confirming the presence of the catalysts in the interlamellar region. The thermal stability of the supported materials was verified through thermogravimetric curves. Subsequently, oxidation reactions of the reactive orange dye 16 (RO16) were performed at room temperature, using molar ratio 1: 5: 2500 (catalyst: substrate: oxidant) and quantity of catalyst of 2.0×10^{-7} for FeCyMt and FeCyMt-Na⁺ and 5.0×10^{-8} for JBNMt-Na⁺, using hydrogen peroxide as oxidant. Oxidation was monitored by UV-Vis molecular spectrophotometry in the time interval from 0 to 1440 minutes, by the disappearance of the absorption band at 492 nm. Oxidation studies were performed in

aqueous, acid and basic medium. Reactions in aqueous medium and at pH 6, 8 and 10 showed no changes in the dye spectrum. At pH 2 and 4, the FeCyMt and FeCyMt-Na⁺ catalysts showed 100% oxidation in a time interval of 480 min for pH 2. For the catalyst JBNMt-Na⁺ there was 66% oxidation at pH 2. The FeCyMt, FeCyMt-Na⁺ and JBNMt-Na⁺ catalysts showed stability and efficiency in the oxidation reactions of the RO16 dye.

Keywords: *azo dye, cytochrome P450, macrocyclic ligands, Jacobsen catalyst, reactive orange 16*

*O saber a gente aprende com os mestres
e os livros. A sabedoria se aprende é com
a vida e com os humildes.*

Cora Coralina

AGRADECIMENTOS

À Deus por me conceder força, perseverança e sabedoria.

A minha orientadora Dra. Valéria Priscila de Barros por toda paciência, conhecimento transmitido, disponibilidade, exemplo de profissional e competência. O meu agradecimento e admiração.

A minha mãe, Maria Izabel, e ao meu namorado, Alain, por todo apoio e incentivo nos momentos de dificuldade.

Ao Instituto Tecnológico e de Pesquisas do Estado de Sergipe – ITPS, especialmente ao laboratório de águas – LQA, e as coordenadoras Simone e Cláudia, por disponibilizarem a realização da análise de FAAS, especialmente a Bia pela realização e disponibilidade.

Ao Centro de Laboratórios de Química Multiusuários – CLQM, localizado na Universidade Federal de Sergipe – UFS, pelo suporte na análise de BET e a Grazielle pelo apoio operacional.

Ao Laboratório Multiusuário do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais – LMDCEM, localizado na Universidade Federal de Sergipe – UFS, pelo suporte nas análises de DRX, MEV e EDS, principalmente à técnica Shirley pela realização e disponibilidade.

Ao Laboratório de Preparação de Materiais Híbridos – LPMH, localizado na Universidade Federal de Sergipe – UFS, especialmente ao professor Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmiento por disponibilizar a realização da análise de TG e ao aluno Henrique por todo apoio operacional e disponibilidade.

Ao Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia – LCNT, localizado na Universidade Federal de Sergipe – UFS, especialmente à professora Dra. Eliana Midori Sussuchi, por disponibilizar a utilização da metalizadora e realização da análise de FTIR, e aos alunos Lucas e Wanderson por realizá-las.

Ao Laboratório de Preparação de Materiais e Magnetismo – LPMM, localizado na Universidade Federal de Sergipe – UFS, ao professor Dr. Cristiano Teles de Meneses, pela disponibilidade da utilização da centrífuga, especialmente aos alunos de pós-graduação e iniciação científica de física por todo apoio operacional e disponibilidade.

Ao Laboratório de Pesquisa em Química II – LAPEQ, localizado na Universidade Federal de Sergipe – UFS, ao professor Dr. Luciano Evangelista Fraga, pelo suporte na análise de pH, especialmente ao Matheus pelo apoio operacional e disponibilidade.

Aos professores Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmiento, Luciano Evangelista Fraga e Dra. Renata Cristina Kiatkoski Kaminski pelas contribuições dadas nos exames de qualificação e defesa.

Aos técnicos e funcionários da UFS – Campus Itabaiana que sempre se colocaram à disposição em ajudar das mais diversas formas.

Aos companheiros e amigos de laboratório especialmente Ane, Carlos e Evelyn por toda ajuda operacional e emocional. Além dos momentos de descontração.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFS.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoas do Ensino Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro, ao Conselho Nacional para Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Fundação de Apoio à Pesquisa e à Inovação Tecnológica do Estado de Sergipe (FAPITEC) pelo suporte para a realização do trabalho.

A todos aqueles que me ajudaram nessa trajetória, o meu muitíssimo obrigada!!!!

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 Corantes	15
1.1.1 Corantes azo	16
1.1.2 Efluentes têxteis e toxicologia dos corantes azo	17
1.2 Citocromo P450	21
1.3 Ligantes Macrocíclicos	24
1.4 Bases de Schiff	26
1.5 Características gerais das argilas	27
1.5.1 Montmorilonita	29
2 OBJETIVO	31
2.1 Objetivo Geral	31
2.2 Objetivos específicos	31
3 MATERIAL E METODOS	32
3.1 Reagentes	32
3.2 Equipamentos	32
3.2.1 Espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS)	32
3.2.2 Adsorção de Nitrogênio	33
3.2.3 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	33
3.2.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	33
3.2.5 Difração de Raio X (DRX)	34
3.2.6 Análise Termogravimétrica (TG)	34
3.2.7 Espectroscopia eletrônica molecular na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	34
3.2.8 Medidas de pH	34
3.3 Metodologia	34
3.3.1 Preparo da argila montmorilonita sódica (Mt-Na ⁺)	34
3.3.2 Imobilização do catalisador <i>cis</i> -[Fe ^{III} (cyclam)Cl ₂]Cl em montmorilonita K10 (Mt) e montmorilonita sódica	35
3.3.3 Imobilização do catalisador de Jacobsen (JBN) na montmorilonita sódica	35
3.3.4 Estudo da oxidação do corante RL16 por espectrofotometria UV-Vis molecular	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1 Curva analítica para determinação dos metais ferro e manganês	36
4.2 Caracterização dos catalisadores FeCyMt, FeCyMt-Na⁺ e JBNMt-Na⁺	37

4.2.1 Adsorção de nitrogênio	37
4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de energia dispersiva	38
4.2.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier	40
4.2.4 Difração de raio X.....	42
4.2.5 Análise termogravimétrica	45
4.3 Análise espectrofotométrica UV-Vis molecular do corante reativo laranja 16 (RL16) e dos catalisadores FeCy e JBN	48
4.3.1 Oxidação do corante RL16 através dos catalisadores FeCyMt, FeCyMt-Na ⁺ e JBNMt-Na ⁺ ..	50
5 CONCLUSÕES.....	57
REFERÊNCIAS	58

1 INTRODUÇÃO

Os resíduos gerados diariamente pelos setores industriais causam uma ameaça ao meio ambiente e a vida humana. Dentre os diversos setores industriais, o setor têxtil se destaca, pelos grandes volumes de água em seu processo consumindo aproximadamente 250 mil litros de água para a produção de uma tonelada de produto têxtil e, este efluente gerado, traz uma alta carga poluidora, uma vez que 20% dos corantes não são aderidos a fibra [1,2].

Os corantes quando presentes no meio aquático provocam, além da poluição visual, alterações nos ciclos biológicos afetando principalmente processos de fotossíntese e além disso, alguns corantes, principalmente os azocorantes e seus derivados, podem ser carcinogênicos e mutagênicos [1,3]. Nos seres humanos, estes corantes quando oralmente administrados, são metabolizados na microflora intestinal pelas enzimas do citocromo P450 (CYP450) que são responsáveis por reações de oxidação e/ou redução [4].

Visando compreender o mecanismo dessas reações, alguns complexos tais como os ligantes macrocíclicos do tipo cyclam e os complexos Salen vêm ganhando destaque por possuírem características semelhantes ao CYP450 (modelos biomiméticos), tais como estrutura eletrônica e/ou atividade catalítica, sendo capaz de complexar diversos metais de transição em vários estados de oxidação e de catalisar reações tais como epoxidação, hidroxilação e oxidação [5,6]. Porém, estes modelos apresentam dificuldades a serem superadas tais como, recuperação, reutilização e custo do catalisador. No entanto, uma alternativa a essas dificuldades é a imobilização de catalisadores em suportes sólidos inertes prolongando a vida dos mesmos e oferecendo vantagens, tais como, controle do meio e condições de reação, grande dispersão do sítio ativo e fácil separação do meio reacional, possibilitando a reutilização. Uma variedade de matrizes sólidas por exemplo, sílica, alumina, zeólitas, argilas, polímeros e resinas são estudados como suportes para vários catalisadores [7,8].

Dentre esses diversos suportes, as argilas do tipo esmectitas apresentam uma combinação de propriedades tais como cátions trocáveis, intercalação e expansão, favorecidas na imobilização dos catalisadores permitindo assim, um ambiente estéreo favorável durante as reações [9,10].

1.1 Corantes

Acredita-se que a utilização de corantes pelo homem vem desde os primórdios das civilizações mediante pinturas nas paredes das cavernas até tingimento em tecidos fazendo uso de substâncias coloridas obtidas através de fontes naturais extraídas de animais ou vegetais [1]. O método de extração e tingimento, através de diferentes processos, e uso limitado fazem com que estes corantes possuam baixa estabilidade e durabilidade no tecido tingido [1,11].

Com a Revolução Industrial e o desenvolvimento da química orgânica, século XVIII, os corantes naturais foram substituídos pelo surgimento dos corantes sintéticos desenvolvidos para serem quimicamente e fotoquimicamente estáveis promovendo de forma mais eficiente e com maior qualidade o processo de tingimento [1,12].

Desde então, o uso de corantes sintéticos cresceu, mais de 100 mil tipos de corantes são produzidos mundialmente, justificado pela facilidade e baixo custo na produção ocupando os diversos setores industriais, tais como, têxtil, farmacêutico, cosmético, plástico, couro, fotografia, automobilística, papel e alimentício [1,13].

Estruturalmente, os corantes possuem 3 partes funcionais para determinação da cor: grupos cromóforos, auxocromos e cromógeno [1,14].

O grupo cromóforo é responsável por determinar a cor do corante, possui absorção de energia na região do ultravioleta e visível do espectro (200-800 nm) devido a presença de um sistema altamente conjugado de duplas ligações. Existem vários grupos cromóforos utilizados na síntese de corantes, como por exemplo, azo ($-\text{N}=\text{N}-$), azoxila ($-\text{N}=\text{N}^+-\text{O}^-$), azoamino ($-\text{N}=\text{N}-\text{NH}$), azometino ($-\text{C}=\text{NH}$, $-\text{C}=\text{N}-$), etileno ($=\text{C}=\text{C}=$), metino ($-\text{CH}=$), carbonil ($=\text{C}=\text{O}$), carbono-nitrogênio ($=\text{C}=\text{NH}$, $-\text{CH}=\text{N}-$), carbono-enxofre ($=\text{C}=\text{S}$, $\equiv\text{CS}-$, $\text{S}-\text{C}\equiv$), nitro ($-\text{NO}_2$, $-\text{NO}-\text{OH}$) e nitroso ($-\text{N}=\text{O}$, $=\text{N}-\text{OH}$) [1,14].

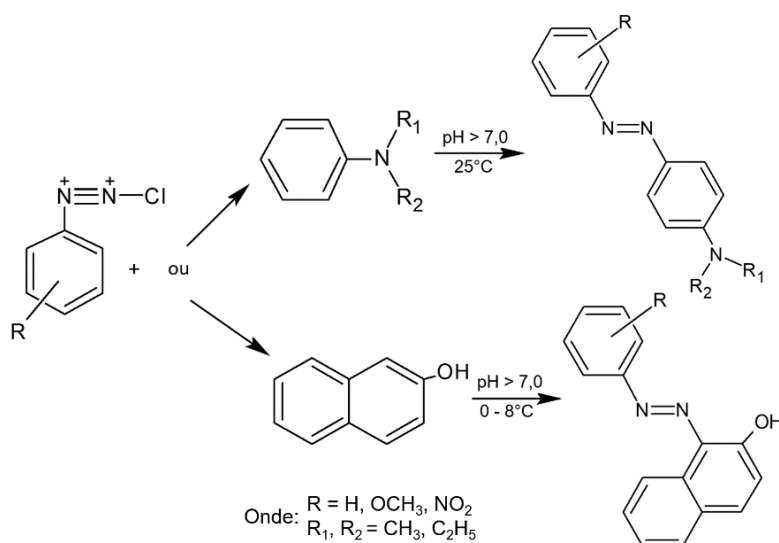
O grupo auxocromo, ou grupos funcionais, apresenta grupos: amino ($-\text{NH}_2$), metilamino ($-\text{NHCH}_3$), ácido sulfônico ($-\text{SO}_3\text{H}$), carboxila ($-\text{COOH}$), cloro ($-\text{Cl}$), metila ($-\text{CH}_3$), metoxila ($-\text{OCH}_3$), ciano ($-\text{CN}$), acetila ($-\text{COCH}_3$), amido ($-\text{CONH}_2$) e hidroxila ($-\text{OH}$), que podem ser doadores ou aceptores de elétrons e determinam a solubilidade e intensificam a cor. O grupo cromógeno é caracterizado por anéis aromáticos que contém o grupo cromóforo [1,14]. No entanto, o grupo mais representativo e largamente empregado pertence aos azocorantes (60% dos corantes) que apresentam forte absorção na região do visível.

1.1.1 Corantes azo

O nome azo originou-se de azote, termo francês para nitrogênio, e possui estrutura molecular básica $R-N=N-R'$, derivados do diazeno ($HN=NH$) pela substituição dos hidrogênios por cadeias de hidrocarbonetos [1,14]. São derivados de aminas aromáticas, apresentando anéis benzênicos em sua estrutura ligados por um ou mais grupos azo.

A síntese dos corantes azo é obtida pela reação de sais de diazônio com aminas aromáticas, fenóis, naftóis ou enol alifático. O acoplamento geralmente ocorre na posição *para* em relação ao grupo amino ou hidroxil ou na posição *orto* se a posterior estiver ocupada. Os sais de diazônio são obtidos pela reação de nitrato de sódio com uma solução de amina e um ácido mineral, preferencialmente ácido clorídrico, Figura 1 [15].

Figura 1 – Síntese de um composto azo através da reação de diazotação e acoplamento de uma amina primária.



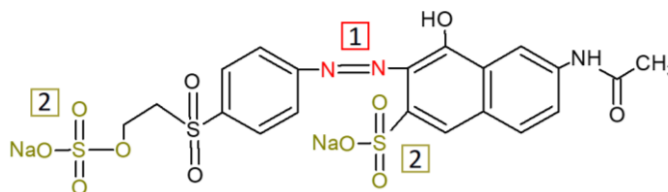
Fonte: Adaptada de Shankarling *et al.*, 2017 [15].

A grande aplicação dos corantes azo é atribuído a sua estrutura molecular, uma vez que a presença de cadeias orgânicas aromáticas e outros átomos, atuam como estabilizadores da dupla ligação entre os nitrogênios. Isso possibilita uma coloração duradoura, estável, resistente ao oxigênio e variações de temperatura e pH [16].

Um exemplo de azo corante é o Reativo Laranja 16 (RL16) também conhecido como Remazol Brilliant Orange 3R. Este corante possui fórmula molecular $C_{20}H_{17}N_3Na_2O_{11}S_3$ com massa molecular de $617,54 \text{ g mol}^{-1}$. Em sua fórmula estrutural há a presença de um grupo

cromóforo representado pela classe dos corantes azo (Figura 2.1) e dois grupos sulfônicos (Figura 2.2) que apresentam cargas negativas em solução aquosa [17].

Figura 2 – Estrutura molecular do corante reativo laranja 16. 1) grupo azo e 2) grupos sulfônicos.



Fonte: Próprio Autor.

A grande aplicabilidade do RL16 na indústria têxtil está relacionada a sua alta solubilidade em água, porém apresenta difícil remoção nos efluentes através de processos convencionais de tratamento [18].

1.1.2 Efluentes têxteis e toxicologia dos corantes azo

A indústria têxtil ocupa o terceiro lugar na geração de empregos no Brasil e o sexto em faturamento. Segundo dados de 2017 da Associação Brasileira da Indústria têxtil e de Confecção (ABIT), existem mais de 30 mil empresas no setor têxtil com uma produção de 1,8 milhões de toneladas e faturamento de R\$ 144 bilhões [19,20]. Estima-se que a produção mundial esteja em um milhão de toneladas por ano de corantes que, quando utilizados no processo de tingimento 20% são lançados aos corpos hídricos como efluentes [3]. Este efluente em geral é caracterizado por altos valores de demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), cor e pH [13].

No Brasil, a Resolução nº430 de 2011 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) estabelece que os efluentes lançados aos corpos hídricos não podem apresentar efeito tóxico aos organismos aquáticos, e, dependendo da classe em que o corpo hídrico estiver enquadrado, também não podem conferir toxicidade devido a combinações ou alterações de substâncias contidas nestes efluentes [21].

A Diretriz 2004/21/CE, em vigor desde 2005, limita a colocação no mercado europeu de artigos acabados com têxteis e/ou couro, em quaisquer partes tingidas com corantes azo, que possam liberar por clivagem redutora aminas aromáticas, detectáveis em concentrações superiores a 30 ppm [22].

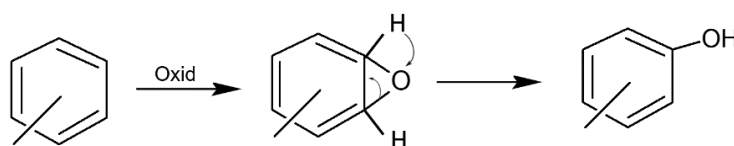
Corantes azo foram relacionados a efeitos genotóxicos, mutagênicos e carcinogênicos com a incidência de tumores na bexiga, fígado e rins, surgimento de asma, eczema, dermatite de contato, irritação dos olhos e aberrações cromossomais em trabalhadores de indústria têxtil ou outras atividades que se utilizavam de corantes azo [3].

Sabe-se que a toxicidade dos corantes azo não é determinada pelo próprio corante, mas por aminas aromáticas que são produtos de sua degradação. Esses corantes quando em presença das enzimas oxirredutase, presentes no fígado, formam conjugados solúveis em água que são transportados para o intestino e sujeitos a reduções por bactérias da flora normal. A biotransformação destes corantes envolve processos de oxidação, hidrólise, conjugação e redução, sendo acelerada por processos enzimáticos [3,23].

As reações de oxidação ocorrem, preferencialmente em corantes que apresentam maior lipossolubilidade, e são principalmente catalisados pelo sistema de monooxigenases do CYP450. O mecanismo geral consiste em uma cadeia transportadora de elétrons que transferem, primeiramente, um elétron para o complexo CYP450-Fe^{III} que após a redução, entrada de oxigênio e etapas subsequentes, resultam no produto de oxidação no organismo. Para os corantes azo, três vias de oxidação são importantes e resultam na ligação azo intacta [4].

C-hidroxilação no anel aromático do corante azo, provavelmente ocorre por um mecanismo de epoxidação e em seguida um rearranjo para formação do fenol (Figura 3) [4].

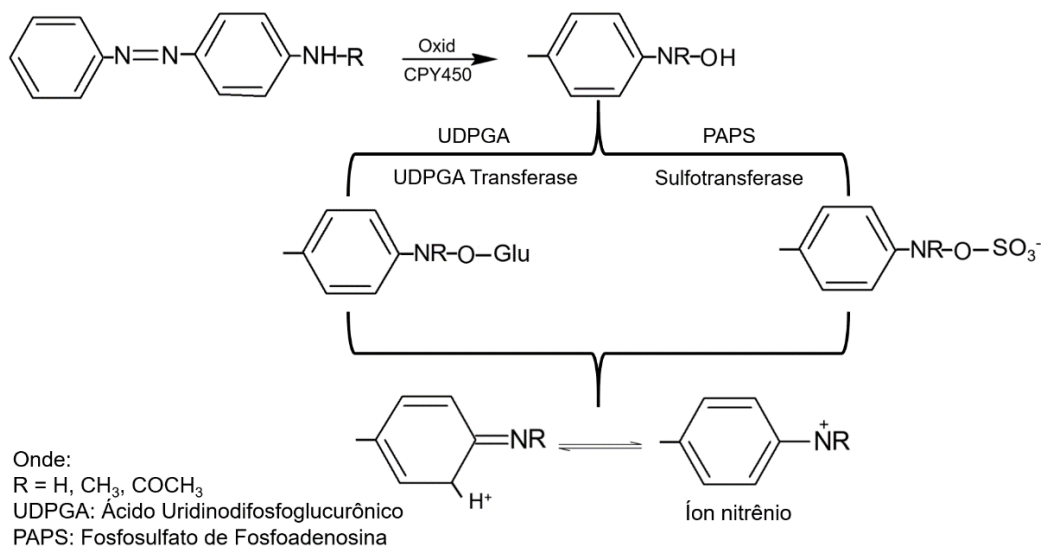
Figura 3 – Mecanismo geral de C-hidroxilação no anel aromático dos corantes azo.



Fonte: Adaptada de Hunger, 1994 [4].

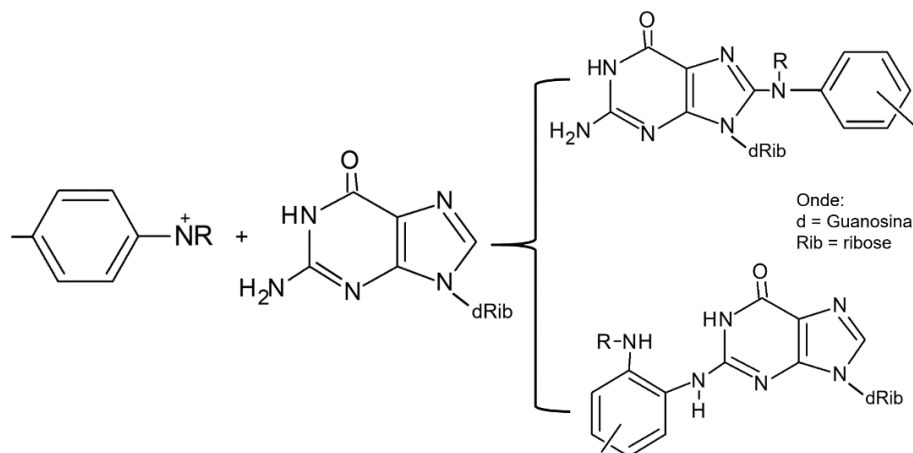
N-hidroxilação (Figura 4) ocorre em grupos amino primários, secundários ou acetilamino presentes no fígado, seguida da etapa de esterificação com gluconato ou sulfato. Estes ésteres ativados podem ser excretados, agora solúveis em água, ou podem ser separados do grupo éster e formar um composto nitrênio (-NH⁺) que pode se ligar ao grupo nucleofílico do DNA representado pela guanosina (Figura 5) [4].

Figura 4 – Mecanismo geral da N-hidroxilação e formação do íon nitrênio dos corantes azo.



Fonte: Adaptada de Hunger, 1994 [4].

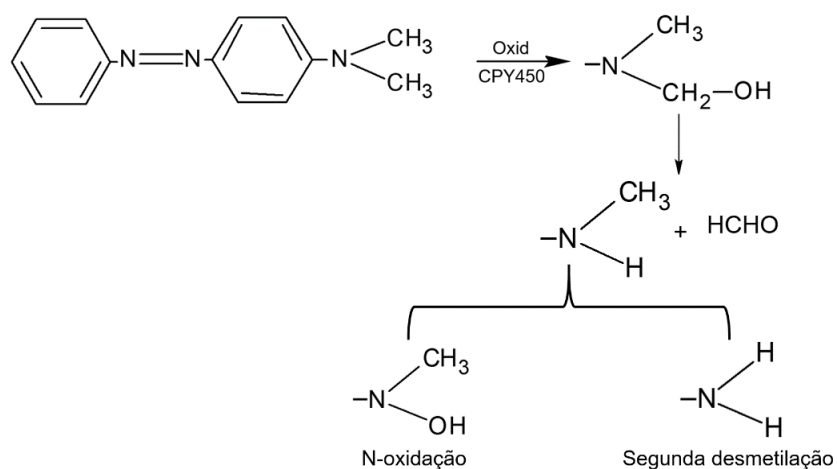
Figura 5 – Reação do íon nitrênio com o nucleosídeo da molécula de DNA (Guanosina).



Fonte: Adaptada de Hunger, 1994 [4].

Desmetilação (Figura 6) baseia-se na oxidação gradual dos grupos metil dos compostos dialquilamino. O derivado N-hidroxi pode ser desmetilado ou reagir formando um composto nitrênio [4].

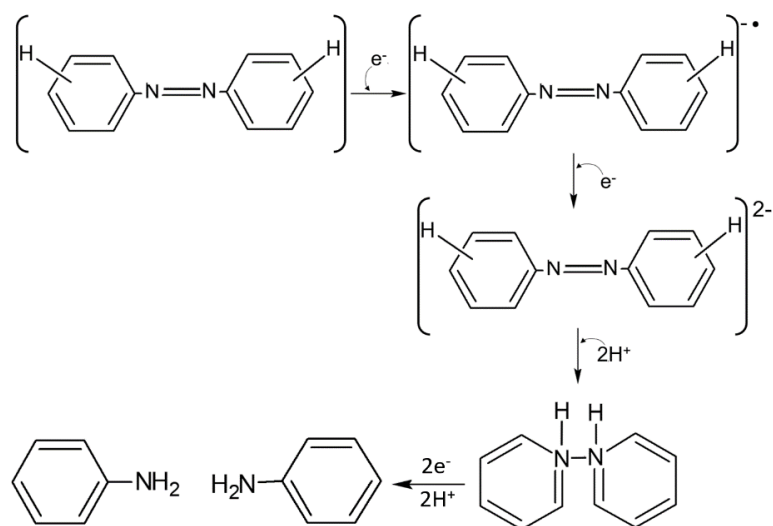
Figura 6 – Mecanismo geral da reação de desmetilação.



Fonte: Adaptada de Hunger, 1994 [4].

A reação de redução (Figura 7) via clivagem da ligação azo, ocorre preferencialmente com os corantes solúveis em água [4].

Figura 7 – Mecanismo geral de redução dos corantes azo na formação de aminas aromáticas via citocromo P450.



Fonte: Adaptada de Hunger, 1994 [4].

Essa reação, realizada no fígado ou por bactérias presentes no intestino grosso catalisada pelo sistema microsomal NADPH (Nicotinamida Adenina Dinucleotídeo Fosfato) do CYP450, utiliza-se do NADPH como doador de elétrons envolvendo a formação de um

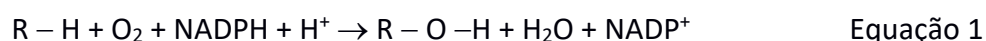
intermediário na forma de radical livre. Essas reações de redução dependem muito do sistema enzimático e dos substituintes do corante azo [3].

1.2 Citocromo P450

Os CYP450 compreendem uma superfamília de proteínas que são importantes na desintoxicação ou ativação de uma grande quantidade de xenobióticos hidrofóbicos incluindo drogas terapêuticas, substâncias químicas cancerígenas e poluentes ambientais. Os citocromos são importantes na mediação das interações entre um organismo e seu ambiente químico e na regulação dos processos fisiológicos. Localizam-se desde bactérias até mamíferos, assim como dentro de um mesmo organismo, estão presentes em uma grande variedade de tecidos como rins, pulmões, pele, intestino, testículo, placenta entre outros, embora seja particularmente ativo no fígado [24].

A pesquisa sobre o CYP450 remete ao ano de 1950 envolvendo o estudo de alguns pigmentos encontrados em células hepáticas, os quais foram inicialmente denominados de *citocromos*, do grego *cyto* (recipiente, urna – em biologia célula) e *croma* (cor). Em 1964, Omura e Sato identificaram na natureza proteínas que se encontravam presentes nos microsomas hepáticos de diferentes espécies de mamíferos e quando reduzidos pelo NADPH, eram capazes de unirem-se ao monóxido de carbono com uma absorbância no espectro ultravioleta a 450 nm (Soret), por este motivo estas proteínas denominam-se CYP450 [25].

Com relação ao metabolismo de xenobióticos, as enzimas do CYP450 catalisam seletivamente a inserção de um átomo de oxigênio molecular a uma variedade de substratos, tornando-os mais hidrofílicos para posterior excreção pelo organismo pela via urinária. O segundo átomo de oxigênio é reduzido a uma molécula de água utilizando o NADPH como doador de elétron (Equação 1), por esse motivo essas proteínas são chamadas de monooxigenases [26].

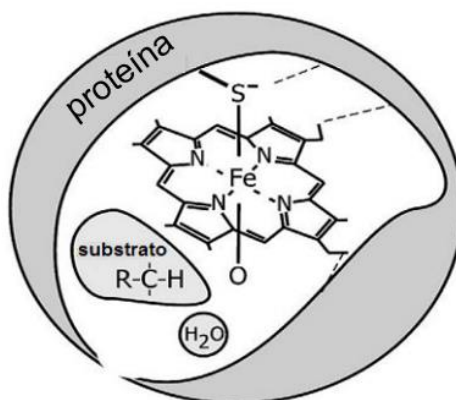


Essa variedade e especificidade de substratos quimicamente diferentes, sobre os quais os citocromos atuam, estão vinculadas ao grande interesse dessas enzimas devido à notável diversidade das reações químicas que elas catalisam, incluindo hidroxilações, desaminações,

dessulfurações, desalogações, epoxidações, N-, S- e O-desalquilações, N-oxidações, peroxidações e sulfoxidações [27].

Todos os CYP450 apresentam como grupo prostético (grupo heme), a Ferroprotoporfirina IX (Figura 8), a qual está situada em uma cavidade hidrofóbica da cadeia polipeptídica. O grupo heme contém um átomo de ferro central ligado a seis ligantes: quatro átomos de nitrogênio do anel porfirínico, um átomo de enxofre da cisteína e a sexta posição é o sítio de ativação do oxigênio para aproximação do substrato. A atividade enzimática é comandada pelo estado de oxidação do íon ferro e pela estrutura da cadeia polipeptídica [28].

Figura 8 – Representação esquemática da Ferroprotoporfirina IX na matriz proteica relativo ao sítio ativo do CYP450.



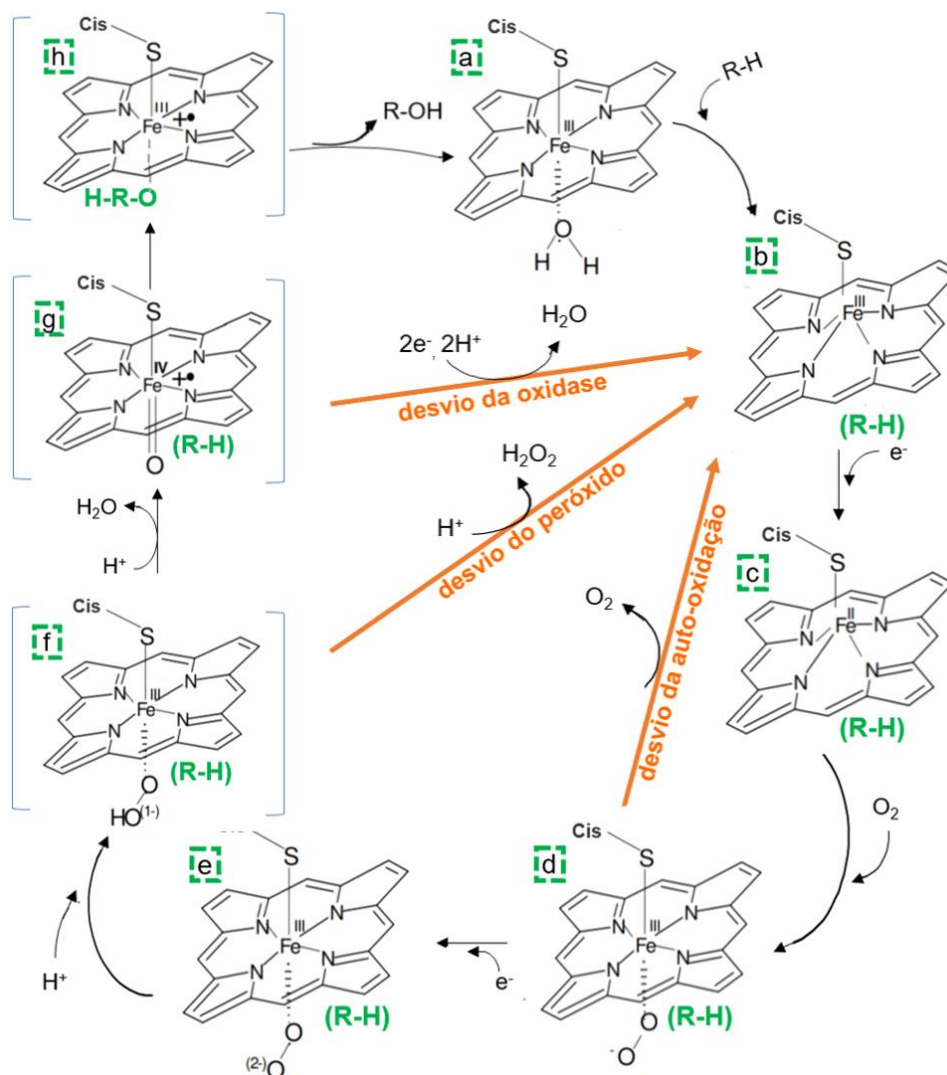
Fonte: Adaptada de Jung, 2011 [30].

Apesar da diversidade de reações e de substratos que podem ser oxidados, o ciclo catalítico é comum a todas as enzimas do CYP450.

No estado inicial, Figura 9(a), o íon metálico Fe^{III} está em seu estado de baixo spin ($S = 1/2$), hexacoordenado com uma molécula de água na 6ª posição. O substrato R-H se liga à enzima, paralelo ao deslocamento da molécula de água (b), tornando o complexo pentacoordenado alto spin ($S = 5/2$). A transferência de elétron para o ferro pelo NADPH reduz o Fe^{3+} para Fe^{2+} (c) permitindo a ligação do oxigênio em estado triplete e formando um complexo hexacoordenado baixo spin (d). A segunda transferência de elétron reduz este intermediário levando a formação da espécie Fe^{III} peroxo (e) que é muito lábil. A protonação do oxigênio terminal nesse complexo produz um complexo Fe^{III} hidroperoxo (f) que rapidamente submete-se a uma cisão heterolítica da ligação O-O, dando origem à espécie

química $\text{Fe}^{\text{IV}}-\pi$ -cátion radical $[\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}]^{*+}$ (**g**) que é considerado o intermediário responsável por catalisar a maioria das reações do CYP450. No passo final, a oxidação do substrato por esta espécie reativa da origem ao produto oxidado (**h**) e, após a dissociação do produto, regenera a enzima Fe^{III} [29].

Figura 9 – Representação do ciclo catalítico das enzimas do CYP450.



Fonte: Adaptada de Denisov *et al.*, 2005 [24].

Na presença de doadores simples de oxigênio, tais como, óxidos de aminas, perácidos, iodosilbenzeno (PhIO), H₂O₂, NaIO₄ e NaOCl, a espécie (**a**) pode ser transformada diretamente na espécie (**h**), esta etapa recebe o nome de desvio do peroxo ("peroxo shunt"). Este processo possibilitou que moléculas de substrato fossem oxidadas sem a presença de um agente redutor, tornando o método bastante atrativo [29].

A descoberta do ciclo catalítico curto do CYP450 estimulou o desenvolvimento de sistemas modelos que mimetizam (biomiméticos) a atividade catalítica, sendo utilizados na compreensão do mecanismo de oxidação por esses sistemas naturais. O termo biomimético ganhou popularidade entre os cientistas e pode ser definido como materiais sintéticos cuja estrutura, propriedades ou função imitam os sistemas naturais [30], por esta razão, alguns autores preferem usar o termo bioinspirados [31].

A Química biomimética ou bioinspirada constitui uma área de fronteira em constante crescimento e sua definição não deve ser limitada a imitação de processos biológicos, uma vez que não permite justificar totalmente a estrutura experimental ou conceitual em que este campo está envolvido. Na realidade seu horizonte é amplo e multifacetado e muitas vezes mantém uma relação indireta com a imitação da natureza [32]. Dentro da química biomimética, há o estudo de complexos metálicos macrocíclicos sintéticos que vem se destacando por representarem sistemas cineticamente estáveis com elevada seletividade constituindo assim, um campo promissor dentro da pesquisa em química de coordenação. Dentre esses complexos, estão os ligantes macrocíclicos e as bases de Schiff.

1.3 Ligantes Macrocíclicos

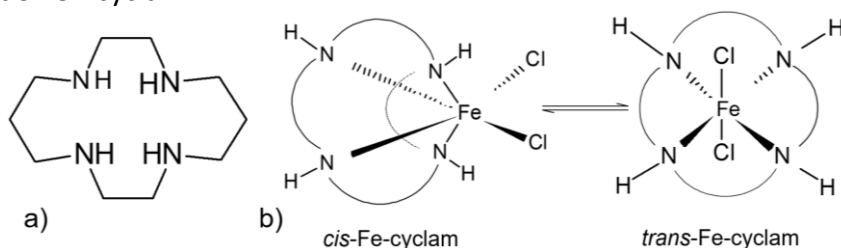
A pesquisa envolvendo ligantes macrocíclicos e suas interações com íons metálicos teve início em 1968, a partir das observações de Busch e Curtis, da alta estabilidade observada do produto da condensação de acetona com trisetilenodiaminoníquel (II) [33].

Os ligantes tetraazamacrocíclicos são promissores nas pesquisas dentro da química de coordenação, devido a sua relativa facilidade de síntese, versatilidade química, capacidade de formar complexos estáveis com uma grande gama de íon de metais de transição e o interesse crescente na preparação de compostos metálicos de baixo peso molecular e com relevância na bioinorgânica [34-39].

Os complexos metálicos com ligantes tetraazamacrocíclicos apresentam propriedades desejáveis para aplicação como catalisadores tais como: i) são inertes e termodinamicamente estáveis, ii) podem apresentar diferentes estados de oxidação do metal, iii) tem suas rotas sintéticas, estrutura e reatividade bem estabelecidas, iv) possibilitam um controle das propriedades químicas através da escolha da geometria (*cis* ou *trans*), dos coligantes, do tamanho do anel, dentre outras [35,36].

Estes compostos, com vários tamanhos de anel e graus de insaturação, estão entre os primeiros azamacrocíclicos sintetizados, destacando-se a síntese do 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano – cyclam – (Figura 10a) realizada por Van Alphen em 1937, seguidos pelos triaza e pentaaza [33].

Figura 10 – (a) Estrutura do 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (cyclam), (b) Isômeros geométricos do Fe^{III} -cyclam.



Fonte: Adaptada de Doro et al., 2016 [36].

A estrutura do ligante cyclam é constituída por um anel macrocíclico saturado contendo quatro átomos de nitrogênio doadores, que formam um anel de quatorze membros. Este ligante coordena-se com diferentes íons metálicos através dos quatro átomos de nitrogênio, o qual possibilita diversas aplicações, como por exemplo, atividade antifúngica [37], eletrodo impresso com complexo cyclam para detecção de Cu^{II} [38], sílica modificada com complexo cyclam para oxidação de fenol [39].

Estes ligantes proporcionam um ambiente favorável ao redor do centro metálico devido a presença da estrutura macrocíclica [40]. Em complexos de ferro hexacoordenados, por exemplo, a coordenação do ligante cyclam disponibiliza apenas duas posições lábeis na esfera de coordenação do metal, possibilitando duas formas isoméricas, *cis* e *trans* (Figura 10b) [41].

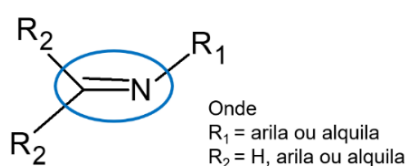
Algumas dessas formas isoméricas foram reportadas em estudos recentes realizados por Pariyar *et al.* [42] utilizando o complexo $\text{cis-}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, imobilizado em montmorilonita para oxidação de alcanos cíclicos e por Tyagi, Singh e Ghosh [45] utilizando o complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{LH}_2)\text{Cl}_2]^+$ na oxidação de alcanos, ambos utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante.

Assim como os ligantes macrocíclicos, as bases de Schiff são frequentemente utilizadas na química de coordenação por formarem também, complexos estáveis com diversos metais de transição.

1.4 Bases de Schiff

As bases de Schiff são compostos orgânicos que apresentam pelo menos um grupo imina ($-C=N-$) que são formadas a partir da reação de condensação entre uma amina primária com um grupo carbonila ativo a partir de aldeídos e/ou cetonas resultando em um grupo funcional do tipo $R_2R_2-C=N-R_1$ (Figura 11) [44]. Essas bases quando obtidas a partir de aldeídos aromáticos conferem à base de Schiff uma estabilidade devido aos efeitos de conjugação presentes na imina [45].

Figura 11 – Representação de uma base de Schiff.



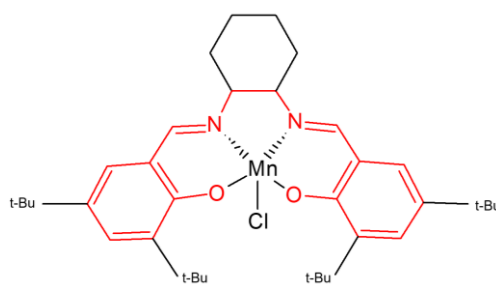
Fonte: Próprio autor.

Tais bases apresentam sítios de coordenação que permitem a formação de ligantes bidentados com espécies doadoras de elétrons, átomos de nitrogênio e oxigênio, formando uma ampla variedade de complexos estáveis utilizados em aplicações biológicas [46,47] e como catalisadores em reações de oxidação de alcanos [48], alcenos [49] e álcoois [50].

A N-N'(bis-salicilideno)-etilenodiamina é a Base de Schiff mais conhecida e citada na literatura, também chamada de Salen, que é o produto proveniente da reação de condensação entre o salicilaldeído e a etilenodiamina [51].

O catalisador de Jacobsen é um ligante do tipo salen essencialmente quiral, que contém o metal manganês ao centro ligado a um átomo de cloro, grupos terc-butil nas posições 3,3',5 e 5' e um substituinte cicloexano nos carbonos C_1 e C_2 (Figura 12).

Figura 12 – Catalisador de Jacobsen. Em vermelho, destaca-se a unidade básica da Base de Schiff ou Salen e em preto os substituintes terc-butil e o metal central Mn ligado ao Cl.



Fonte: Próprio autor.

Uma diferença entre estes compostos e as enzimas é a presença de uma matriz proteica nos sistemas biológicos (Figura 8). Esta matriz controla o acesso do substrato à espécie ativa oxidante, tornando-a seletiva para a oxidação, proporcionando um ambiente hidrofóbico para a ligação do substrato, além de ser um isolante do centro catalítico, controlando a reatividade e prevenindo a auto oxidação [28]. Por esse motivo há um esforço em mimetizar a cavidade proteica das enzimas utilizando suportes sólidos inertes. Uma variedade de suportes sólidos tem sido utilizada como as matrizes inorgânicas, tais como sílica, alumina, zeólitas, argilas aniônicas e catiônicas.

1.5 Características gerais das argilas

As argilas são rochas constituídas essencialmente por um grupo de minerais que recebem o nome de argilominerais e podem ser divididas em duas classes principais: catiônicas, as quais estão amplamente disponíveis na natureza, e as aniônicas, sendo estas mais raras na natureza, porém facilmente sintetizadas em laboratório [52].

Diversos processos industriais, tais como, adsorventes em processos de remoção de fármacos [53] e de ânions de ácidos orgânicos totais [54], em processos de melhoramento de solos [55], tratamento de efluentes [56], em aplicação de nanopartículas em embalagens de alimentos [57] e na indústria de cosméticos [58] fazem uso de argilominerais naturais e modificados, isto se deve a alta atividade catalítica, baixo custo, facilidade de preparo e/ou modificação e estabilidade térmica sob altas temperaturas [10]. Uma aplicação importante é a utilização de argilominerais como suportes para catalisadores complexos, Golmohamadpoor *et al.* [59], imobilizaram o catalisador bis-acetilacetonato-dioxo-molibdênio (VI), $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$, na superfície da argila sepiolita funcionalizada com 3-(trimethoxysilano)propilamina e utilizaram na epoxidação do *cis*-cicloocteno e outros alcenos, apresentando rendimento superior a 90% com t-butil hidroperóxido.

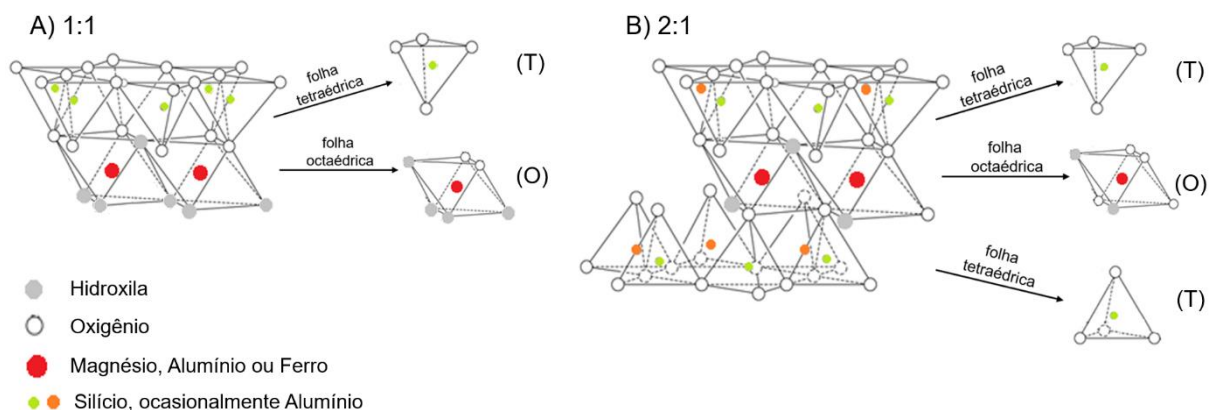
Os argilominerais são basicamente silicatos de alumínio, ferro e manganês hidratados designados de filossilicatos. Suas estruturas são dependentes de duas unidades básicas: uma octaédrica e uma tetraédrica.

A estrutura tetraédrica consiste na presença silício (Si^{4+}) como átomo central coordenado, covalentemente, a quatro átomos de oxigênio localizados nos vértices do tetraedro. Dentre esses quatro átomos, três destes ligam-se entre si para formar camadas hexagonais contínuas, denominada folha tetraédrica (T), restando um oxigênio livre na

posição apical. Na estrutura octaédrica há a presença central de cátions metálicos hexacoordenados (Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} ou Mg^{2+}) ligados a átomos de oxigênio ou grupos hidroxila que ocupam os vértices do octaedro camadas hexagonais denominada de folha octaédrica (O) [10,60-62].

O arranjo e composição das folhas octaédricas e tetraédricas (Figura 13) representam as diferenças em suas propriedades físicas e químicas entre as argilas. A formação da lamela, nome dado à condensação entre as estruturas octaédrica e tetraédrica, ocorre através da união do átomo de oxigênio livre da estrutura tetraédrica com os cátions metálicos da octaédrica. Os argilominerais lamelares podem ser classificados por duas famílias de silicatos: 1:1 ou disformes (TO) (Figura 13A) e 2:1 ou trifórmicos (TOT) (Figura 13B) [10,61,62].

Figura 13 – Esboço esquemático dos arranjos das unidades estruturais básicas de um argilomineral.



Fonte: Adaptada de Murray, 2006 [61].

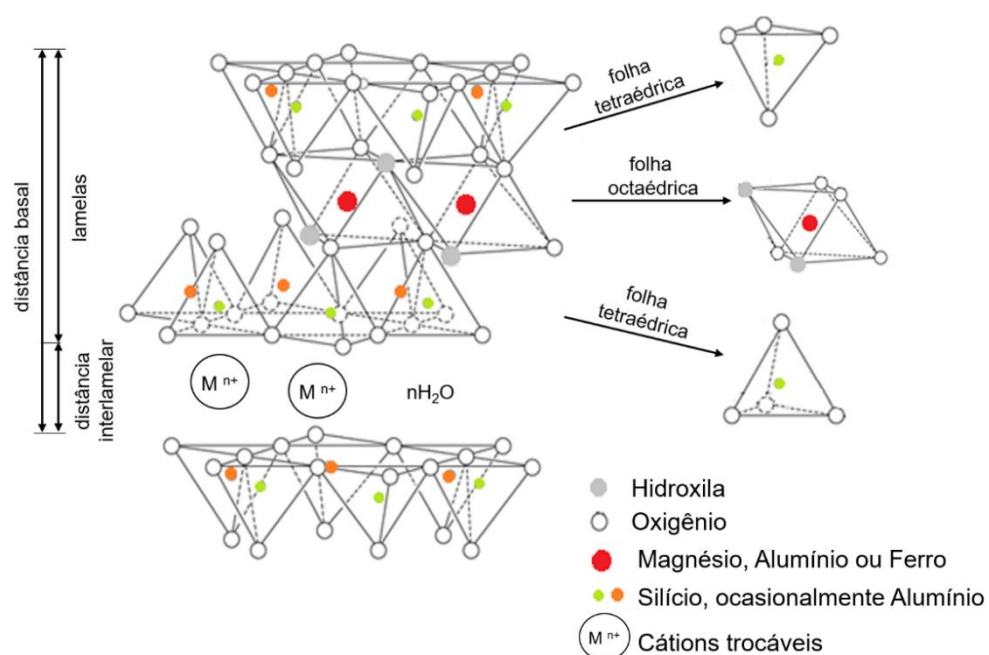
O empilhamento das camadas lamelares é regido por forças polares relativamente fracas e de Van Der Waals e, entre essas camadas, existem lacunas denominadas de camadas interlamelares, onde são encontrados os cátions trocáveis tais como Na^+ , Li^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} , e moléculas de água, responsáveis pela variação da distância interlamelar [10,62].

Dentre os vários tipos de argilominerais existentes, destaca-se a montmorilonita, que além de apresentar baixo custo, apresentam elevada área superficial, alta capacidade de troca iônica, resistência térmica e mecânica, entre outras propriedades [63].

1.5.1 Montmorilonita

A montmorilonita é o argilomineral, do tipo TOT (Figura 14), mais abundante entre o grupo das esmectitas, com concentrações que variam de 60 a 95%. Sua fórmula geral é $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$, em que M representa os íons trocáveis e x, o grau de substituição. Possui partículas de tamanhos que podem variar de 2 μm a 0,1 μm , com tamanho médio de aproximadamente 0,5 μm e formato de placas ou lâminas [9,60,63].

Figura 14 – Estrutura de uma argila montmorilonita. Representação das substituições dos cátions na montmorilonita.

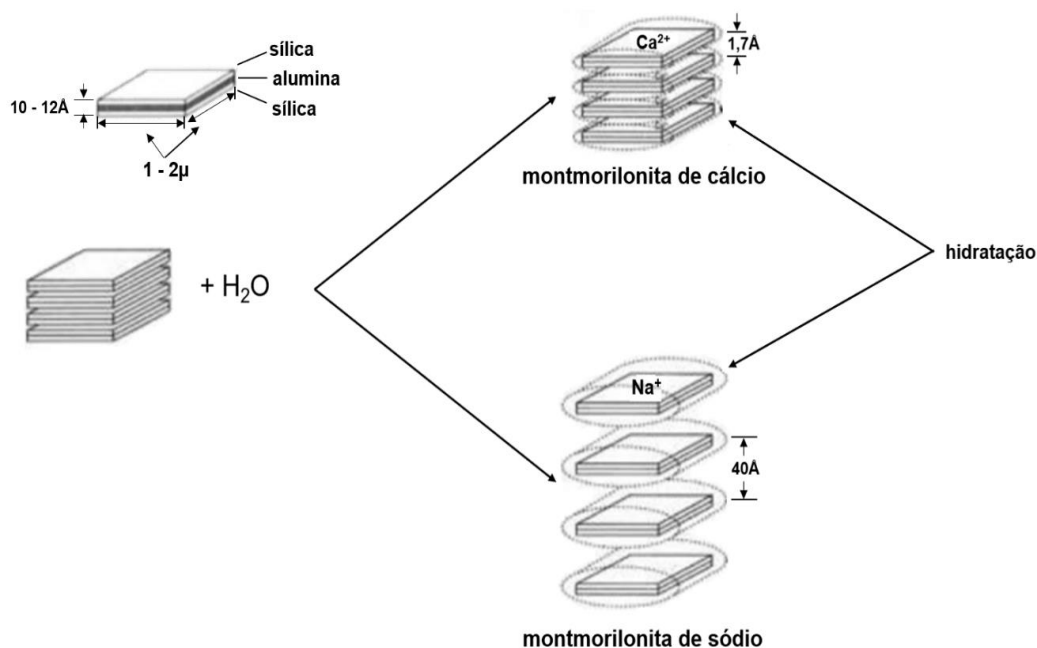


Fonte: Adaptada de Murray, 2006 [61].

As montmorilonitas apresentam, no sítio tetraédrico, cátions Si^{4+} que podem ser substituídos isomorficamente por cátions Al^{3+} e na sua camada octaédrica, substituições do cátion Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{2+} , ocorrendo uma carga negativa em sua estrutura cristalina distribuída pela superfície das lamelas que são neutralizadas pelos cátions trocáveis existentes na região interlamelar podendo ser sódicas, cálcicas ou policatiônicas (Na^+ , Ca^{+2} e Mg^{+2}) [9,10].

Quando as montmorilonitas são colocadas em solução, os cátions trocáveis se hidratam e aumentam a distância basal (Figura 15). Essa quantidade de moléculas de água nas camadas intermediárias é controlada pela natureza dos cátions presentes entre as camadas conferida através da eletronegatividade e raio atômico [64].

Figura 15 – Analogia das argilas montmorilonitas sódica e cálcica em meio aquoso.



Fonte: Adaptada de Silva e Ferreira, 2008 [63].

Nessas condições, os cátions interlamelares são suscetíveis à troca por outros cátions presentes na solução, sem que isso modifique a sua estrutura cristalina produzindo cargas positivas ou negativas distribuídas pela superfície das lamelas [10,60,62].

O tratamento da montmorilonita *in-natura* com ácidos fortes faz com que elimine-se impurezas e matéria orgânica presentes em sua estrutura natural, substitua os cátions trocáveis por íons hidroxônio (H₃O⁺) e dissocie nas camadas das folhas tetraédricas, alguns cátions como Mg²⁺, Al³⁺, Fe³⁺ ou Fe²⁺ aumentando assim, o diâmetro dos poros e facilitando o acesso a líquidos e gases devido ao aumento também do seu volume interno [10,65]. Esse tratamento realizado sob altas temperaturas fornece a montmorilonita K-10 comercial [66]. Essas modificações químicas possibilitam agregar ou alterar funcionalidades à argila, tornando sua aplicação ainda mais ampla [9,60,62].

Devido aos problemas causados pela biotransformação dos corantes pelas enzimas do CYP450, buscou-se, neste trabalho, a imobilização de complexos biomiméticos ao CYP450 na montmorilonita na oxidação do corante reativo laranja 16.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

Estudar os catalisadores biomiméticos *cis*-[Fe^{III}(cyclam)Cl₂]Cl e catalisador de Jacobsen imobilizados em argila montmorilonita e montmorilonita sódica para oxidação do corante reativo laranja 16 utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar as propriedades estruturais, texturais e estabilidade térmica dos materiais suportados;
- Avaliar a influência do pH no meio reacional;
- Entender a seletividade dos catalisadores em meio heterogêneo em comparação com os catalisadores em meio homogêneo.

3 MATERIAL E METODOS

3.1 Reagentes

- Montmorilonita K10 – Sigma-Aldrich
- *cis*-[Fe^{III}(cyclam)Cl₂]Cl fornecido pelo Prof. Dr. Fábio Gorzoni Doro da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM)
- Metanol P.A – Qhemis
- Ácido nítrico 65% P.A – Impex
- Acetonitrila (grau HPLC) – J. T Baker
- Cloreto de sódio – Petroquímicos
- Cloreto de N, N'-bis (3,5-di-tercbutilsalícido) -1,2-cicloexanodiamino manganês (III) (98%) – Acros Organics
- Nitrato de prata – Vetec
- Brometo de potássio – Vetec
- Soluções Tampão pH 4, 7 e 10 – Anidrol
- Reativo laranja 16 (70%) – Sigma Aldrich
- Peróxido de hidrogênio P.A (30%) – Vetec

3.2 Equipamentos

3.2.1 Espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS)

Os metais dos catalisadores, nos suportes, foram quantificados utilizando o equipamento de marca Agilent Technologies 200 Series AA (modelo 240FS AA) equipado com atomizador por chama. Para a calibração foram utilizados padrões certificados dos metais Mn (0,6 mg L⁻¹) e Fe (0,6 e 30 mg L⁻¹) utilizando HNO₃ 3% (v/v) como branco. Foram utilizados os gases acetileno e ar comprimido para a chama com vazões de 10 e 50 psi e fluxo de 13,50 e 2,00 L min⁻¹, respectivamente. O instrumento foi operado nas condições recomendadas pelo fabricante. As análises foram realizadas no Laboratório de Química de Água (LQA) do Instituto Tecnológico e de Pesquisas do Estado de Sergipe (ITPS).

Para a digestão, adicionou-se 5 mL de HNO₃ concentrado à aproximadamente 0,05 g dos suportes, contendo os catalisadores e a mistura foi aquecida até a secura total. Aos resíduos sólidos resfriados, foram adicionados 5 mL de HNO₃ concentrado, filtrando-se a mistura resultante e aferindo-se os filtrados com água ultrapura a 25 mL. A análise foi

realizada em triplicata e toda vidraria utilizada foi previamente lavada com HNO_3 5% (v/v) para que se fosse evitado qualquer tipo de interferente.

3.2.2 Adsorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção de nitrogênio das amostras foram obtidas utilizando um Quantachrome Instruments (modelo Nova 1200e). As amostras foram desgaseificadas sob vácuo por 4h e temperatura de 120°C. As análises foram realizadas a temperatura do nitrogênio líquido (77 K) [68].

As áreas superficiais das amostras foram calculadas utilizando o método de múltiplos pontos de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e as análises de volume e diâmetro do poro foram realizadas de acordo com o modelo Barret, Joyner e Halenda (BJH) [69]. As análises foram realizadas no Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM-UFS).

3.2.3 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As análises morfológicas e elementares foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL (modelo JCM-5700), com detector de elétrons secundários e operando com uma faixa de elétrons de 20 kV de tensão hifenada a um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) utilizando um detector ultradry. Previamente as amostras foram secas a 120°C por 4h para que resíduos de água fossem eliminados, em seguida as amostras foram colocadas sob uma fita de carbono e recobertas por uma lâmina de Ag em um metalizador da marca Kurt J. Lesker 108. As metalizações das amostras foram realizadas no Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (LCNT-UFS) e as imagens foram realizadas no Laboratório Multiusuário do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais (LMDCEM-UFS).

3.2.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros vibracionais foram obtidos no espectrofotômetro FT-IR (modelo Varian 640-IR), na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} . As amostras foram pulverizadas junto com KBr e prensadas para a formação da pastilha. As análises foram realizadas no Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (LCNT-UFS).

3.2.5 Difração de Raio X (DRX)

As medidas de difração de raio X foram obtidas utilizando o difratômetro Lab X (modelo XRD-6000), radiações CuK α ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$, 30 kV e 40 mA) com velocidade de varredura de 1°min^{-1} , ângulo de passo de $0,02^\circ$ e tempo por ponto de 1,2s. Foi utilizada a faixa de 2θ entre $5 - 80^\circ$. As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais (LMDCEM-UFS).

3.2.6 Análise Termogravimétrica (TG)

As curvas termogravimétricas e de análise térmica diferencial foram obtidas utilizando-se o equipamento TGA Q50. Em um cadinho de platina foram adicionados valores de massa inicial entre 5 - 10 mg, para todas as análises, utilizando um intervalo de temperatura ambiente a 800°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e sob vazão de argônio (Ar) igual a 100 mL min^{-1} . As análises foram realizadas no Laboratório de Preparação de Materiais Híbridos (LPMH-UFS).

3.2.7 Espectroscopia eletrônica molecular na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Os espectros moleculares na região do UV-Vis foram obtidos utilizando o equipamento UV SPECTROPHOTOMETER, modelo UV-1800 da marca Shimadzu. As análises foram realizadas utilizando cubeta de quartzo, caminho óptico de 1,0 cm e varredura na região de 200 a 800 nm. As análises foram realizadas no Laboratório de Bioinorgânica e Catálise (LBCat-UFS).

3.2.8 Medidas de pH

As medidas de pH foram obtidas utilizando um pHmetro modelo K39-1014B da marca Kasvi. O pHmetro foi calibrado utilizando soluções padrões de pH 4, 7 e 10 da marca Anidrol com limite de tolerância no valor de 0,05 no pH. As análises foram realizadas no Laboratório de Pesquisa em Química II (LAPEQ-UFS).

3.3 Metodologia

3.3.1 Preparo da argila montmorilonita sódica (Mt-Na⁺)

2,0 g de argila montmorilonita K10 (Mt) foi agitada em 100 mL de uma solução de NaCl ($5,0 \text{ mol L}^{-1}$), à temperatura ambiente por 6 h, para que houvesse a troca dos íons K⁺ por Na⁺ [70,71]. Em seguida o sólido foi centrifugado e lavado com água destilada até teste

negativo para os íons Cl^- com uma solução de AgNO_3 ($5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$). O sólido resultante foi seco a 80°C por 24 h.

3.3.2 Imobilização do catalisador $\text{cis-}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ em montmorilonita K10 (Mt) e montmorilonita sódica

As reações de imobilização do complexo $\text{cis-}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ em Mt e em Mt-Na^+ foram realizadas através do método descrito por Pariyar *et al.* [42].

O complexo $\text{cis-}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (40,0 mg) foi adicionado a 1,0 g das suspensões de Mt e Mt-Na^+ em 100 mL de água destilada, sob agitação magnética, à temperatura ambiente. Após 15 h ambas as suspensões foram colocadas em repouso por 8h. Os sólidos resultantes foram filtrados e lavados com 150 mL de água destilada, 100 mL de metanol e 50 mL de acetonitrila e secos a 120°C por 24 h. Foram obtidos 0,89 g para o complexo $\text{cis-}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ em Mt (FeCyMt) e 0,87 g para o $\text{cis-}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ em Mt-Na^+ (FeCyMt- Na^+).

3.3.3 Imobilização do catalisador de Jacobsen (JBN) na montmorilonita sódica

O catalisador de Jacobsen (45,0 mg) foi adicionado à suspensão da montmorilonita sódica (1,78 g) em 50 mL de água destilada, sob agitação magnética, a temperatura ambiente. Após 24 h, o sólido resultante foi filtrado, lavado com água destilada (40 mL) e extraído em Soxhlet com acetonitrila por 24 h. O sólido foi seco a 80°C por 8 h [72]. Foi obtido 1,7 g para o catalisador de Jacobsen na montmorilonita sódica (JBNMt- Na^+).

3.3.4 Estudo da oxidação do corante RL16 por espectrofotometria UV-Vis molecular

A relação molar para o estudo da oxidação do corante RL16 catalisada pelos catalisadores, FeCy, JBN, FeCyMt, FeCyMt- Na^+ e JBNMt- Na^+ , foi de 1: 5: 2500 de catalisador: substrato: oxidante, utilizando-se as quantidades molares de $2,0 \times 10^{-7} \text{ mol}$ para o FeCy, FeCyMt e FeCyMt- Na^+ e $5,0 \times 10^{-8} \text{ mol}$ para o JBN e JBNMt- Na^+ . Esta condição foi estabelecida após vários testes preliminares variando-se a quantidade de catalisador, corante e oxidante.

Todas as reações foram realizadas à temperatura ambiente, sob agitação magnética em frascos rosqueados e analisadas no intervalo de tempo de 0 a 1440 minutos. Também foram realizadas reações controle (branco), obedecendo as mesmas condições, na ausência de catalisador e oxidante.

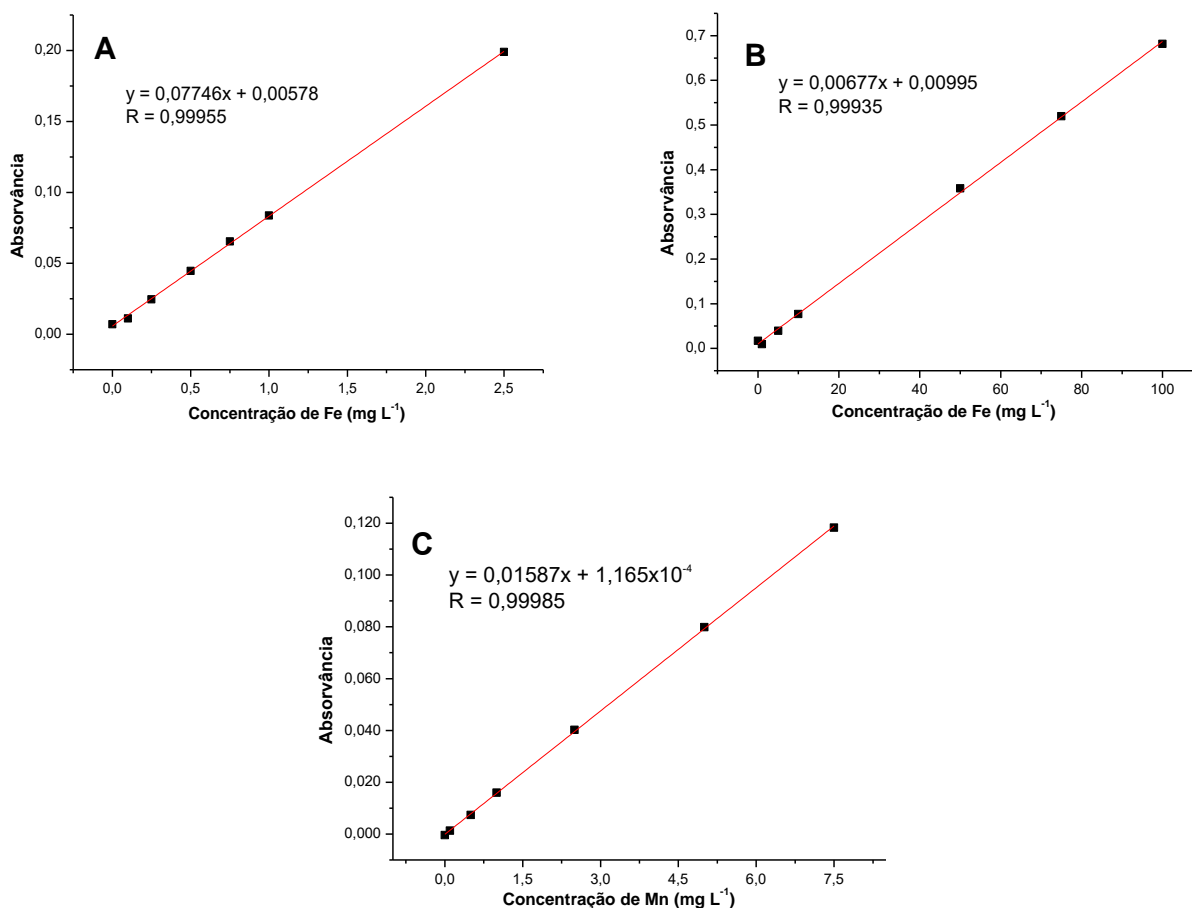
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Curva analítica para determinação dos metais ferro e manganês

A quantificação dos catalisadores imobilizados nos suportes foi analisada através da espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

As curvas de calibração para o ferro e manganês foram definidas a partir de soluções padrões desses metais realizadas no laboratório de águas do ITPS. Para o Fe, as curvas foram preparadas na faixa de concentração de 0,10 a 2,50 mg L⁻¹ para a quantificação do FeCyMt e 1,00 a 100 mg L⁻¹ para a quantificação do FeCyMt-Na⁺ e para o Mn na faixa de 0,10 a 7,50 mg L⁻¹ utilizada na quantificação do JBNMt-Na⁺. Para a construção das curvas analíticas foram lançadas as concentrações nas abscissas e as absorvâncias nas ordenadas de acordo com a Figura 16.

Figura 16 – Curva analítica obtida para A) solução de ferro na concentração de 0,10 a 2,5 mg L⁻¹; B) solução de ferro na concentração de 1,00 a 100 mg L⁻¹ e C) solução de manganês na concentração de 0,10 a 7,50 mg L⁻¹.



Os coeficientes linear (a), angular (b) e de correlação (R) podem ser estimados matematicamente utilizando-se do método estatístico conhecido como regressão linear, em que o coeficiente de correlação permite a estimativa da qualidade da curva obtida uma vez que, esse coeficiente apresente valores próximos de 1,0 representando uma menor dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes a e b.

As equações e os coeficientes de correlação nas curvas para o ferro apresentaram valores de $y = 0,07746x = 0,00578$ e $R = 0,99955$ para a curva na concentração de 0,10 a 2,50 mg L⁻¹, $y = 0,00677x + 0,00995$ e $R = 0,99935$ para a curva na concentração de 1,00 a 100 mg L⁻¹ e na curva para o manganês apresentou valor $y = 0,01587x + 1,165 \times 10^{-4}$ e $R = 0,99985$. Os coeficientes de correlação apresentaram valores próximos de um, o que confirma a linearidade do método [73].

Desta forma, a quantidade dos catalisadores FeCyMt, FeCyMt-Na⁺ e JBNMt-Na⁺ por grama de suporte apresentaram valores de $1,35 \times 10^{-4}$ mol g⁻¹ para o FeCyMt, $1,93 \times 10^{-4}$ mol g⁻¹ para o FeCyMt-Na⁺ e $3,07 \times 10^{-6}$ mol g⁻¹ para o JBNMt-Na⁺.

4.2 Caracterização dos catalisadores FeCyMt, FeCyMt-Na⁺ e JBNMt-Na⁺

4.2.1 Adsorção de nitrogênio

As características texturais, como área superficial, volume e diâmetro médio de poro foram realizados pelo método de adsorção/dessorção gasosa de nitrogênio. As características das isotermas de adsorção de nitrogênio a 77K forneceram os valores obtidos para área superficial, volume e diâmetro médio de poro pelo método de BET e BJH que são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Dados das áreas superficiais específicas, volumes e diâmetros de poros das montmorilonitas e os suportes.

Amostras	A _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{poroBJH} (cm ³ g ⁻¹)	d _{poroBJH} (Å)
Mt	290	0,407	16,410
FeCyMt	245	0,341	16,310
Mt-Na ⁺	323	0,403	16,310
JBNMt-Na ⁺	255	0,338	16,355
FeCyMt-Na ⁺	314	0,425	16,316

Os resultados das áreas obtidas para os catalisadores FeCyMt, FeCyMt-Na⁺ e JBNMt-Na⁺ mostraram que quando comparados com as argilas Mt e Mt-Na⁺ há um decréscimo nos valores das áreas superficiais. Tais fatos sugerem que a presença dos catalisadores pode bloquear a adsorção das moléculas de nitrogênio na superfície, resultando na diminuição da área superficial. Essas diminuições nos valores de área superficial também são encontradas na literatura utilizando montmorilonita imobilizada com complexos [68,74,75].

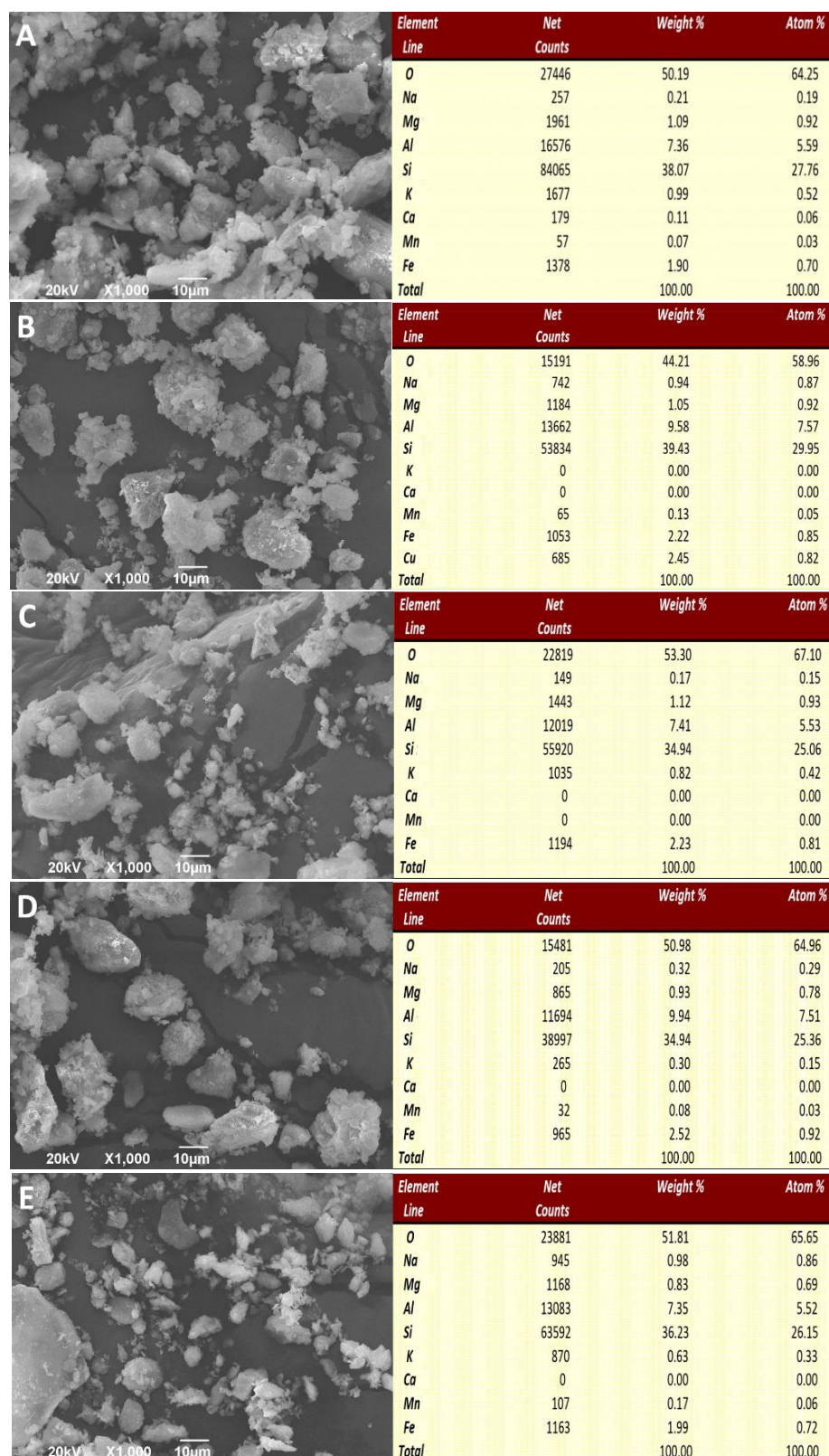
Quando analisamos o volume de poro, os resultados obtidos para as argilas suportadas mostraram uma redução, nos valores de volume de poro, quando comparados às argilas Mt e Mt-Na⁺. FeCyMt (0,407 → 0,341 cm³ g⁻¹) e JBNMt-Na⁺ (0,403 → 0,338 cm³ g⁻¹), sugerindo que essa redução foi devido ao preenchimento do poro com os complexos imobilizados [68]. O FeCyMt-Na⁺ foi uma amostra atípica neste caso, pois a adição do catalisador FeCy no suporte Mt-Na⁺ resultou em um acréscimo do volume do poro.

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de energia dispersiva

A morfologia da superfície dos catalisadores suportados na montmorilonita foram estudados pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Esta técnica permite avaliar se ocorreram modificações nas superfícies dos materiais após a imobilização dos catalisadores através de imagens de alta resolução. Hifenada a esta técnica, também foram avaliadas a composição dos materiais na região analisada, micrografias com aproximação de 1000x, por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (Figura 17).

Na Figura 17, é mostrada as micrografias das Mt e Mt-Na⁺ (Figura 17A e 17B) e dos catalisadores FeCyMt, FeCyMt-Na⁺ e JBNMt-Na⁺ (Figura 17C–E). Nesta figura, foi possível observar que as morfologias dos catalisadores FeCyMt, FeCyMt-Na⁺ e JBNMt-Na⁺ não apresentaram alterações nas superfícies após a imobilização dos catalisadores, considerando que todos os materiais, Mt, Mt-Na⁺, FeCyMt, FeCyMt-Na⁺ e JBNMt-Na⁺, possuíram propriedades texturais similares com partículas com formato de flocos e tamanhos semelhantes à montmorilonita [42,76-78].

Figura 17 – Imagem MEV para os materiais e a percentagem dos elementos presentes analisada por EDS: A) Mt; B) Mt-Na⁺; C) FeCyMt; D) FeCyMt-Na⁺ e E) JBNMt-Na⁺.



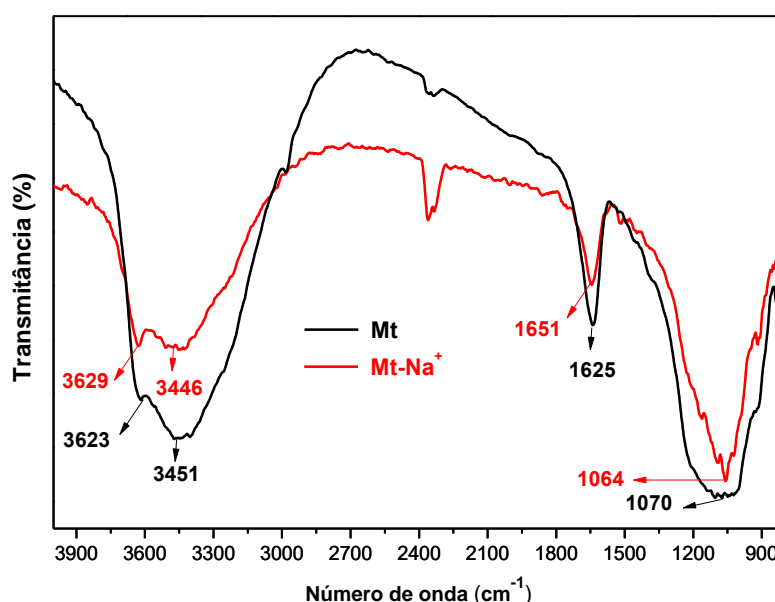
Na análise por EDS, notou-se a presença dos principais elementos característicos das argilas presentes nas estruturas octaédricas (O^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} e Mg^{2+}), tetraédricas (Si^{4+} ou Al^{3+} e O^{2+}), cátions interlamelares (Na^+ , Ca^{2+} e K^+) [10] e possível presença de contaminante (Cu^{2+}), destacando-se o alto valor percentual de Al^{3+} comparado aos valores percentuais de Fe^{2+} , Fe^{3+} e Mg^{2+} .

4.2.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier

A caracterização estrutural dos materiais foi realizada por estudos espectroscópicos na região do infravermelho com transformada de Fourier dos materiais FeCyMt, FeCyMt- Na^+ e JBNMt- Na^+ para investigar mudanças significativas na estrutura da montmorilonita após a imobilização dos catalisadores.

Nos espectros de infravermelho das argilas, Mt e Mt- Na^+ , foram observadas as principais bandas características das bentonitas (Figura 18), à qual pertence a montmorilonita, descritos na literatura [64]. A troca dos cátions K^+ por cátions Na^+ , no preparo da Mt- Na^+ , foram evidenciadas pela alteração da intensidade da banda na região de 3400 cm^{-1} atribuída aos estiramentos vibracionais H-O-H das moléculas de água adsorvidas à superfície [64].

Figura 18 – Espectros de absorção na região do infravermelho das montmorilonitas Mt e Mt- Na^+ .

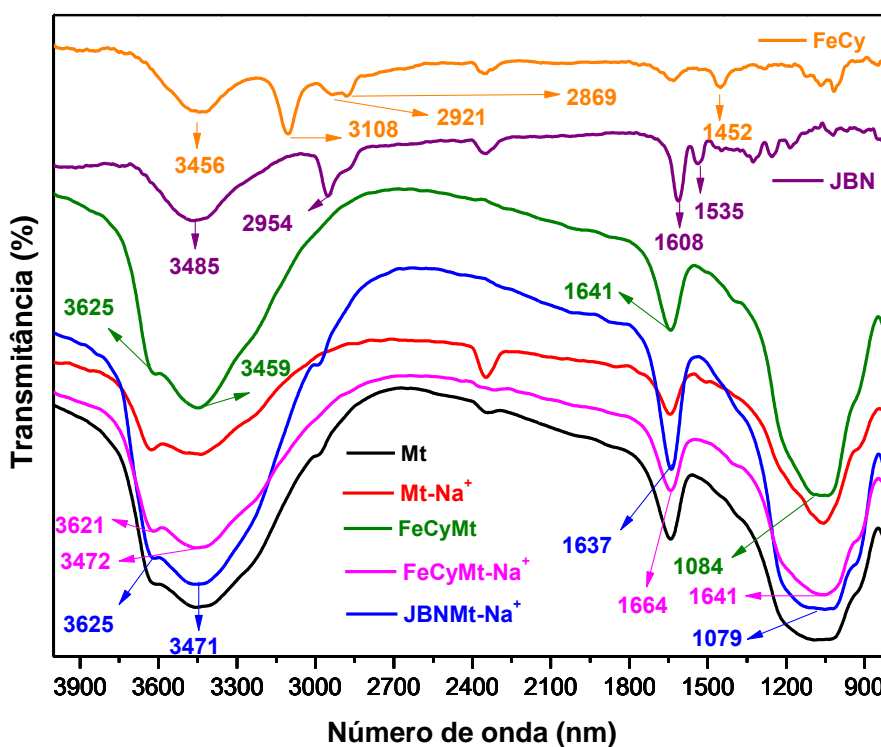


Segundo Madejeová [64], a posição e a forma da banda atribuídas aos estiramentos vibracionais das hidroxilas estruturais (O-H) são influenciadas, principalmente, pela natureza

dos átomos octaédricos, (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+}), aos quais os grupos hidroxila estão coordenados. Para as montmorilonitas, as bandas de baixa intensidade em torno de 3600 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramentos das hidroxilas, O–H, coordenadas aos cátions Al^{3+} da folha octaédrica [42,68]. As bandas largas em torno de 3450 cm^{-1} são atribuídas às moléculas de água adsorvidas à superfície. No entanto, as moléculas de água também podem ser identificadas pela banda próxima a 1600 cm^{-1} , atribuída à deformação angular. Além destas bandas, há a presença de uma banda larga em torno de 1070 cm^{-1} característico de estiramentos Si–O presente na folha tetraédrica da montmorilonita [64,67,68].

Após a imobilização dos catalisadores, FeCy e JBN, nas montmorilonitas, Mt e Mt-Na^+ , algumas mudanças nos espectros foram observadas tais como alteração na intensidade e largura das bandas. Nos espectros dos catalisadores FeCyMt e FeCyMt- Na^+ e JBNMt- Na^+ (Figura 19), o aumento da intensidade das bandas, características das montmorilonitas, sugerem que os complexos FeCy e JBN foram imobilizados na montmorilonita. Comportamento semelhante foi observado nos trabalhos de Kadwa *et al.* [67], utilizando uma Base de Schiff de ferro e Parida *et al.* [79] utilizando uma Base de Schiff de platina, ambos imobilizados em montmorilonita.

Figura 19 – Espectros de absorção na região do infravermelho para os complexos JBN, JBNMt- Na^+ , FeCy, FeCyMt e FeCyMt- Na^+ .



As frequências vibracionais obtidas, através dos espectros de absorção na região do infravermelho, estão listadas na Tabela 2, com suas respectivas atribuições.

Tabela 2 – Frequências vibracionais e suas respectivas atribuições para os catalisadores FeCyMt, FeCyMt-Na⁺ e JBNMt-Na⁺.

Atribuição	Número de onda (cm ⁻¹)		
	FeCyMt	FeCyMt-Na ⁺	JBNMt-Na ⁺
Vibrações O–H estruturais	3625	3621	3625
estiramentos vibracionais H–O–H	3459	3482	3471
Deformação angular H–O–H	1641	1664	1637
Estiramento Si–O	1084	1103	1079

O complexo JBN apresentou banda característica em torno de 1535 cm⁻¹ atribuída aos estiramentos vibracionais –C=N– da molécula salen e 1608 cm⁻¹ atribuídas às ligações C=C dos anéis aromáticos [80]. O complexo FeCy apresentou bandas em torno de 3427 e 3103 cm⁻¹ atribuídas aos estiramentos N-H, 2921 e 2869 cm⁻¹ atribuídos aos estiramentos vibracionais CH₂ e em 1452 cm⁻¹ atribuídas à deformação angular CH₂ [81].

Os espectros de infravermelho dos catalisadores, JBNMt-Na⁺, FeCyMt e FeCyMt-Na⁺, quando comparados à Mt e Mt-Na⁺ apresentaram alterações nas intensidades e formatos das bandas características das montmorilonitas, porém a identificação das bandas características dos catalisadores foi comprometida pela sobreposição das bandas características das montmorilonitas [67].

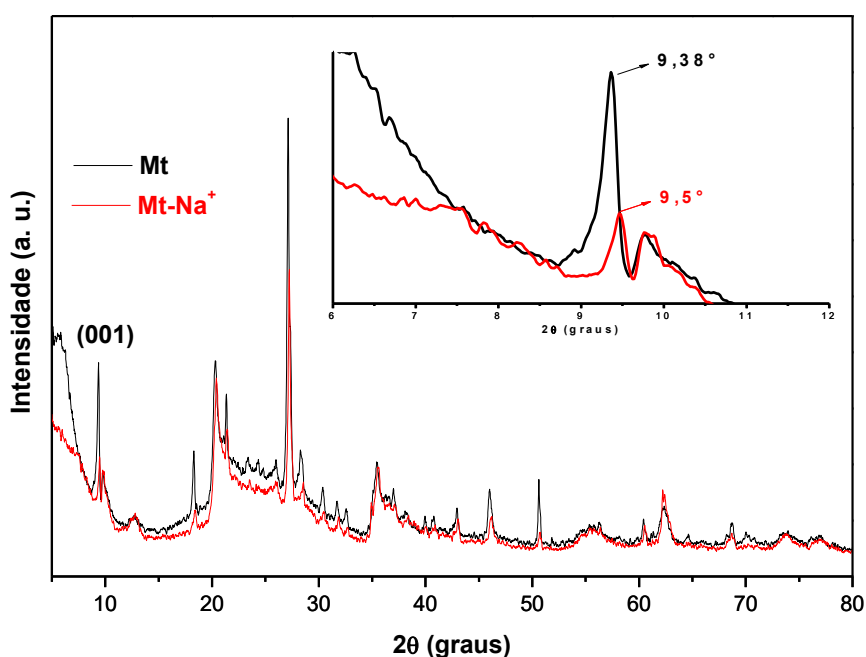
4.2.4 Difração de raio X

A difração de raio X é bastante difundida e largamente utilizada na caracterização de estruturas cristalinas, principalmente em materiais intercalados, na avaliação da alteração dos espaçamentos basais após a intercalação. Essa técnica foi utilizada para investigar como os catalisadores FeCy e JBN foram imobilizados nas montmorilonitas, Mt e Mt-Na⁺.

A imobilização de complexos em montmorilonita, reportados na literatura [75,67], utilizam o índice de Miller (001) como pico característico na descrição da imobilização desses complexos e, a partir do valor encontrado, calculam o valor da distância interlamelar utilizando a Lei de Bragg definida como $n\lambda = 2d \sin\theta$, onde d é a distância interlamelar.

Os difratogramas das montmorilonitas (Figura 20) apresentaram picos de reflexão basal de $2\theta = 9,38^\circ$ para a Mt e $2\theta = 9,5^\circ$ para a Mt- Na^+ . Essas reflexões basais, encontradas na região de 2θ , variando entre 6 a 12° , também foram observadas nos estudos de Harun *et al.* [82], Kuźniarska-Biernacka *et al.* [75], Shirini *et al.* [80] e Kadwa *et al.* [67] que utilizam montmorilonita como suporte na imobilização de complexos.

Figura 20 – Padrões de difração de raio X das montmorilonitas Mt e Mt- Na^+ .

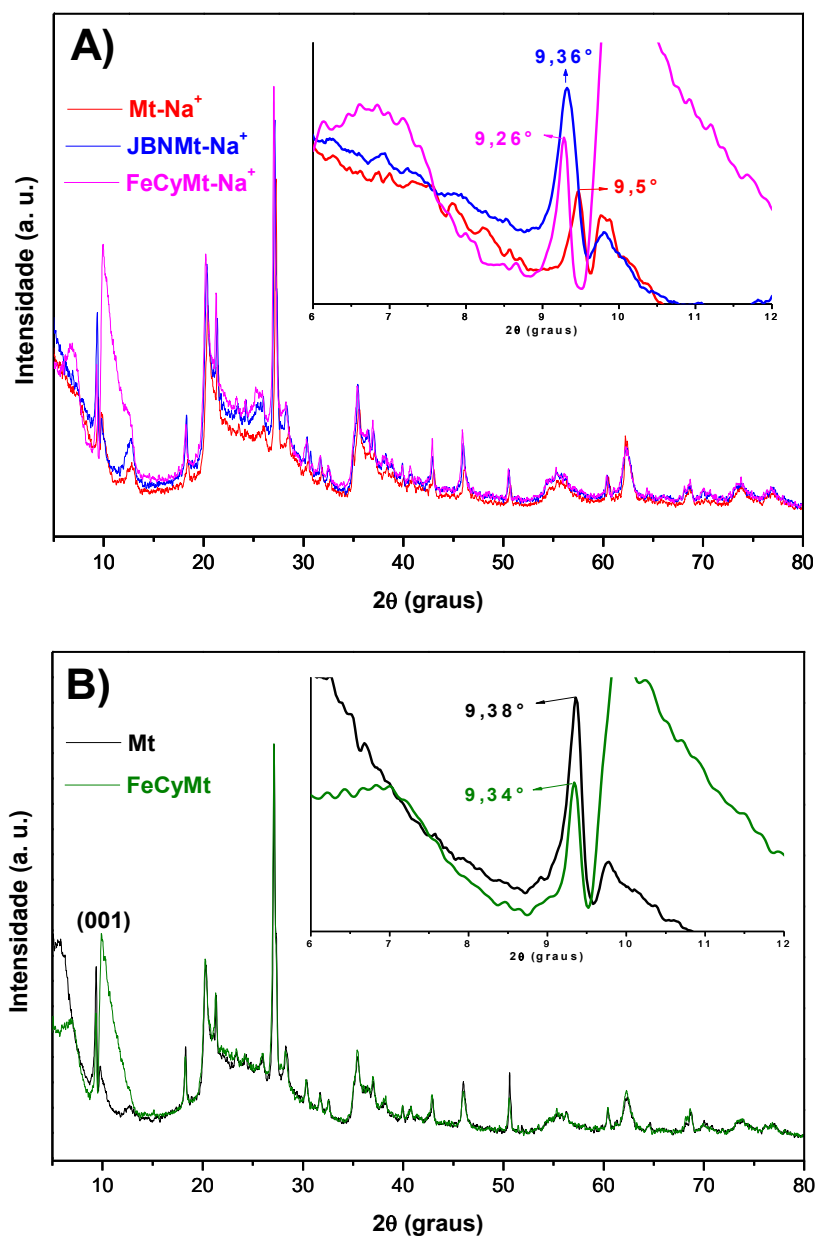


Os valores da distância interlamelar, d_{001} , utilizando a Lei de Bragg, foram de 9,43 Å para Mt e 9,31 Å para Mt- Na^+ . O decréscimo na distância interlamelar da Mt- Na^+ em relação a Mt foi atribuído às trocas dos cátions K^+ , presentes entre as lamelas da montmorilonita, por cátions Na^+ durante a preparação da Mt- Na^+ , fato explicado pelo tamanho menor do raio atômico do Na^+ em relação ao K^+ [81].

Para os catalisadores, JBNMt- Na^+ e FeCyMt- Na^+ (Figura 21A) e FeCyMt (Figura 21B), foi possível observar um leve deslocamento dos picos de reflexão basal e aumento da intensidade após a imobilização dos catalisadores JBN e FeCy na montmorilonita e, conseqüentemente produziram aumento nas distâncias basais [8, 75,76]. Os catalisadores apresentaram picos de reflexão basal menores de $2\theta = 9,36^\circ$ para JBNMt- Na^+ , $2\theta = 9,26^\circ$ para FeCyMt- Na^+ e $2\theta = 9,34^\circ$ para FeCyMt, quando comparados aos materiais de partida. As reduções nos valores dos picos de reflexão basal dos catalisadores produziram um aumento nas distâncias

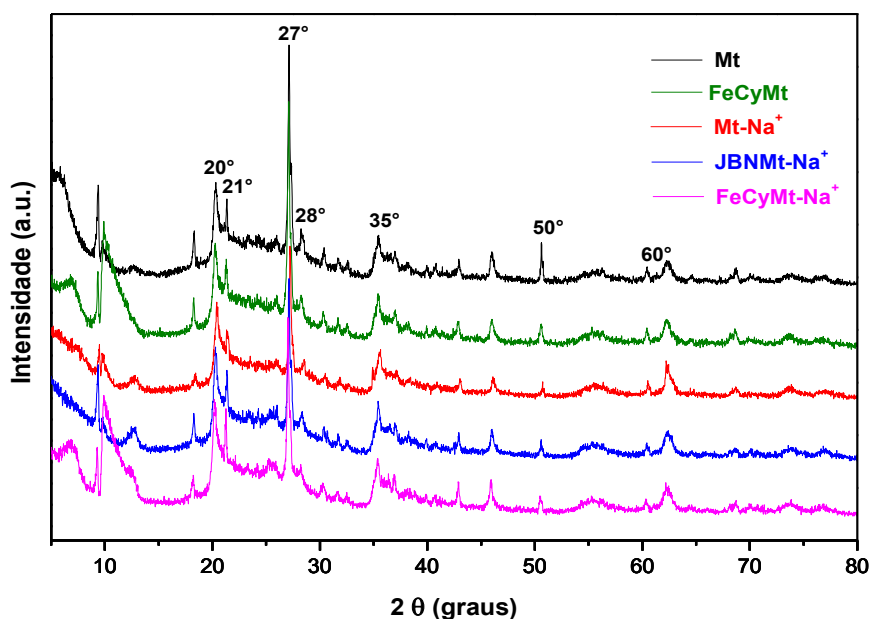
interlamelares de 9,45 Å para JBNMt-Na⁺, 9,55 Å para FeCyMt-Na⁺ e 9,47 Å para FeCyMt indicando a presença dos catalisadores, JBN e FeCy, na região interlamelar das argilas [8,83].

Figura 21 – Padrões de difração de raio X dos catalisadores: A) JBNMt-Na⁺ e FeCyMt-Na⁺ e B) FeCyMt.



A identificação de reflexões padrões das montmorilonitas (Figura 22), nas regiões de $2\theta = 20^\circ, 21^\circ, 27^\circ, 28^\circ, 35^\circ, 50^\circ$ e 60° , indicam que a estrutura cristalográfica das argilas é mantida após o processo de imobilização dos catalisadores permitem confirmar a presença destes catalisadores nas regiões interlamelares das montmorilonitas [67,82,84].

Figura 22 – Padrões de difração de raio X das montmorilonitas, Mt e Mt-Na⁺, e dos catalisadores, FeCyMt, FeCyMt-Na⁺ e JBNMt-Na⁺ nas regiões destacadas.



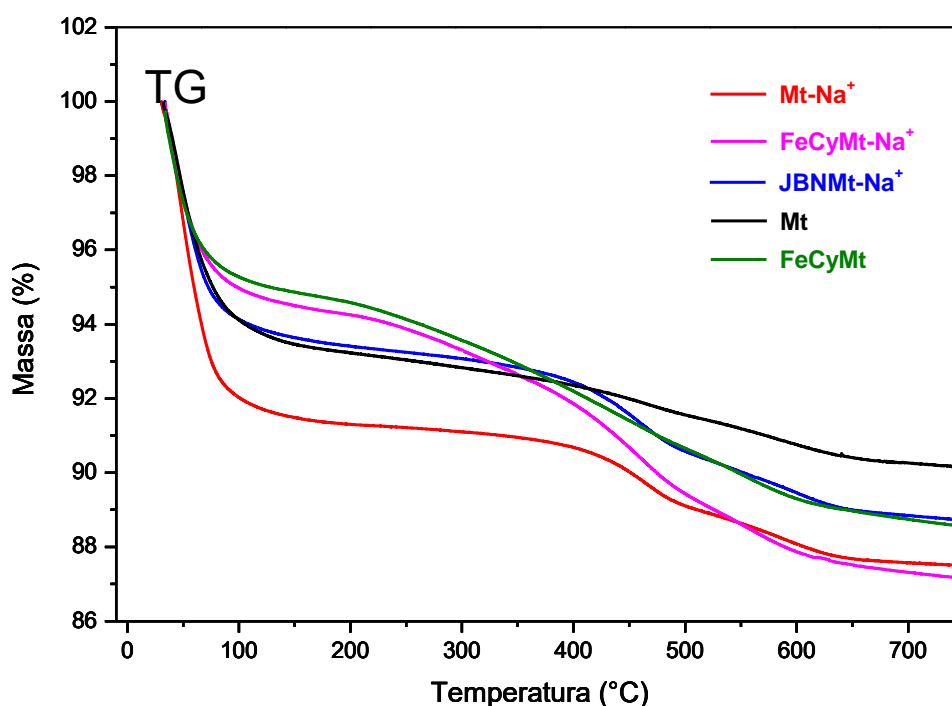
As reduções das áreas superficiais e tamanhos dos poros, apresentadas na análise de adsorção de nitrogênio, reforçam a ideia de que esses aumentos das distâncias basais indicam a presença dos catalisadores na região interlamelar da montmorilonita e, as informações extraídas dos espectros de FTIR e as imagens obtidas pelo MEV, evidenciam que a presença dos catalisadores não alteraram a estrutura cristalográfica da montmorilonita após a imobilização.

4.2.5 Análise termogravimétrica

Através das análises termogravimétricas, das curvas termogravimétricas e termodiferenciais (TG/DTG), foi possível avaliar o mecanismo de decomposição, as energias envolvidas em cada processo, e estabilidade térmica dos catalisadores FeCyMt, FeCyMt-Na⁺ e JBNMt-Na⁺.

Nas curvas termogravimétricas obtidas pela análise da Mt, Mt-Na⁺, FeCyMt, FeCyMt-Na⁺ e JBNMt-Na⁺ (Figura 23), observaram-se perdas primárias de massa, ocorridas até 200°C, com valores próximos a 8% de perda de massa atribuídas, segundo a literatura [78,85], às moléculas de água adsorvidas à superfície do material.

Figura 23 – Curvas de TG das montmorilonitas, Mt e Mt-Na⁺, e dos catalisadores FeCyMt, FeCyMt-Na⁺ e JBNMt-Na⁺.

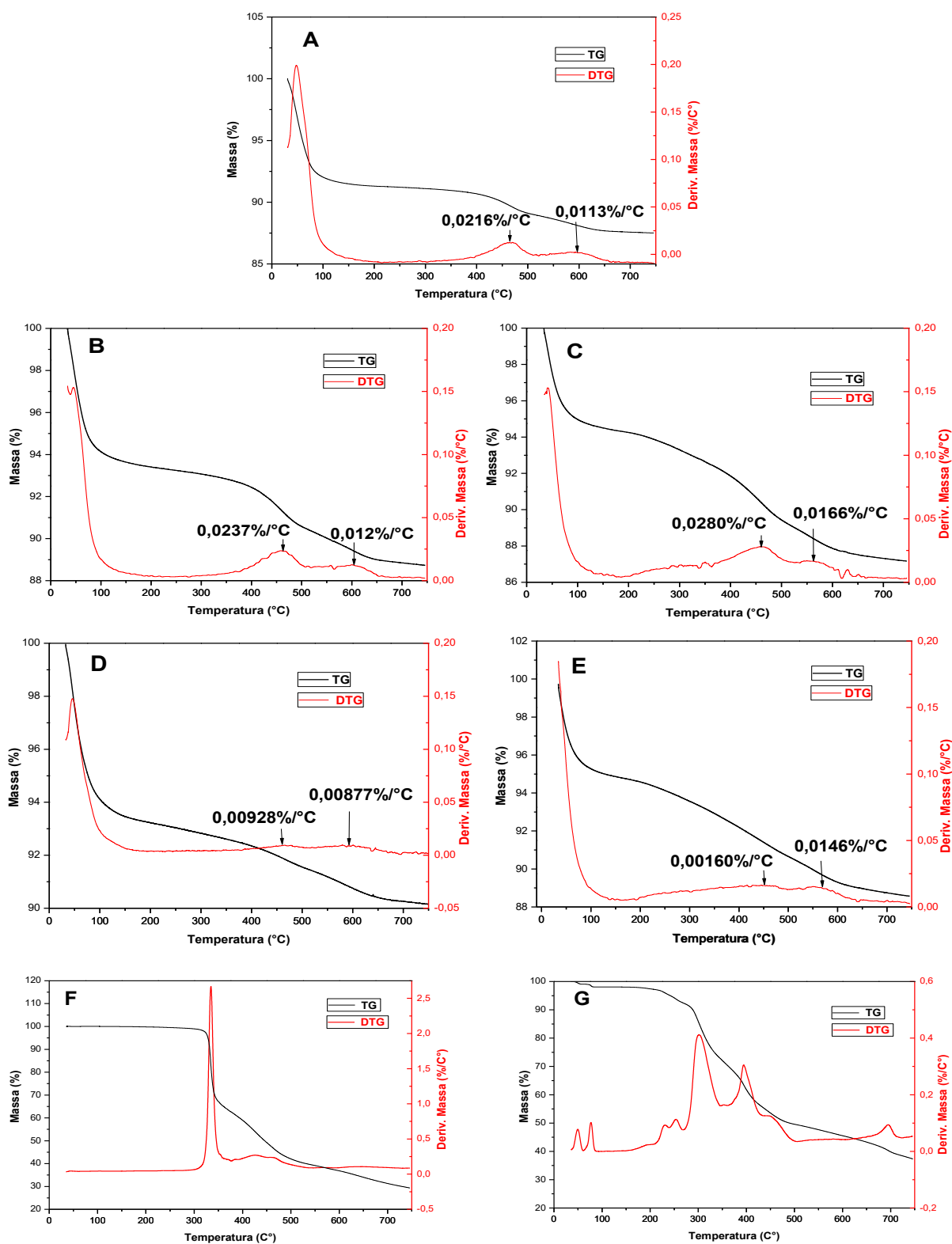


Observou-se também, que os catalisadores, FeCyMt, FeCyMt-Na⁺ e JBNMt-Na⁺, apresentaram perdas de massa primárias inferiores aos materiais de partida. Esse comportamento também é descrito em outros trabalhos e atribuído à natureza hidrofílica do material após a imobilização [84,86].

A primeira derivada das curvas termogravimétricas (DTG), Figura 24, permitiram visualizar melhor as perdas de massas ocorridas em temperaturas na faixa de 400 a 750°C.

A segunda perda de massa é atribuída às moléculas de água existentes na região interlamelar ocorridas na faixa de temperatura de 400 – 500°C e a terceira perda de massa é atribuída à desidroxilação dos grupos estruturais da montmorilonita ocorridas acima de 550°C [84,86].

Figura 24 – Curvas TG/DTG para: A) Mt- Na^+ ; B) JBNMt- Na^+ ; C) FeCyMt- Na^+ ; D) Mt; E) FeCyMt e F) JBN e G) FeCy.



As segundas perdas de massas, das curvas da Mt- Na^+ (Figura 24A) e Mt (Figura 24D), revelaram eliminação de 10,05% para Mt- Na^+ e 4,29% para Mt da massa total enquanto, as

perdas para os catalisadores, revelaram eliminação de 10,9% para JBNMt- Na^+ (Figura 24B) e 12,9% para FeCyMt- Na^+ (Figura 24C) e 0,73% para FeCyMt (Figura 24E) da massa total. Esse aumento da perda de massa, ocorrido para JBNMt- Na^+ e FeCyMt- Na^+ pode ser atribuído, à presença de quantidades maiores de moléculas de água na região interlamelar durante o processo do preparo da Mt- Na^+ já que, a presença de cátions, na região interlamelar, com tamanhos de raio maiores que o Na^+ , identificados por EDS, que facilitam a troca por outros cátions e a entrada de quantidades maiores de moléculas de água na região interlamelar além, das perdas de massa atribuídas às partes orgânicas dos catalisadores JBN (Figura 24F) e FeCy (Figura 24G) [84,86,87]. Porém, para FeCyMt, revelou eliminação de 0,73% de massa total, essa redução pode ser atribuída à menores quantidades de água na região interlamelar já que não houve qualquer tratamento prévio na Mt para o preparado do FeCyMt e pode ser atribuído também às frações orgânicas do FeCy [87].

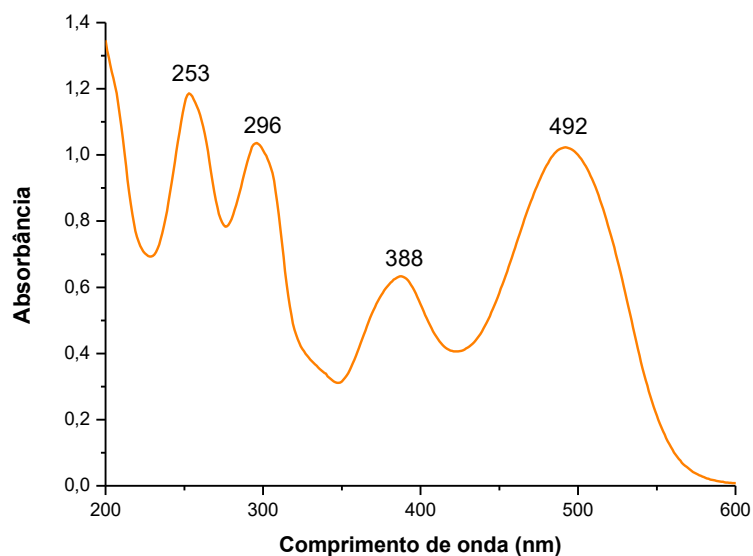
As perdas terciárias de massa, das curvas da Mt- Na^+ (Figura 24A) e Mt (Figura 24D), revelaram eliminação de 6,77% para Mt- Na^+ e 5,20% para Mt da massa total enquanto, as perdas para os catalisadores, revelaram eliminação de 7,42% para JBNMt- Na^+ (Figura 24B) e 9,34% para FeCyMt- Na^+ (Figura 24C) e 8,22% para FeCyMt (Figura 24E) da massa total. Esse aumento da perda de massa, pode ser atribuído, segundo a literatura, à desidroxilação dos grupos estruturais e às frações orgânicas dos catalisadores FeCy e JBN [84,86,87].

Todos os materiais, JBNMt- Na^+ , FeCyMt- Na^+ e FeCyMt, exibiram alta estabilidade térmica que são evidenciadas pelas altas temperaturas (500-700°C) necessárias para a eliminação da fração orgânica dos complexos, FeCy e JBN, imobilizados às montmorilonitas [42,78].

4.3 Análise espectrofotométrica UV-Vis molecular do corante reativo laranja 16 (RL16) e dos catalisadores FeCy e JBN

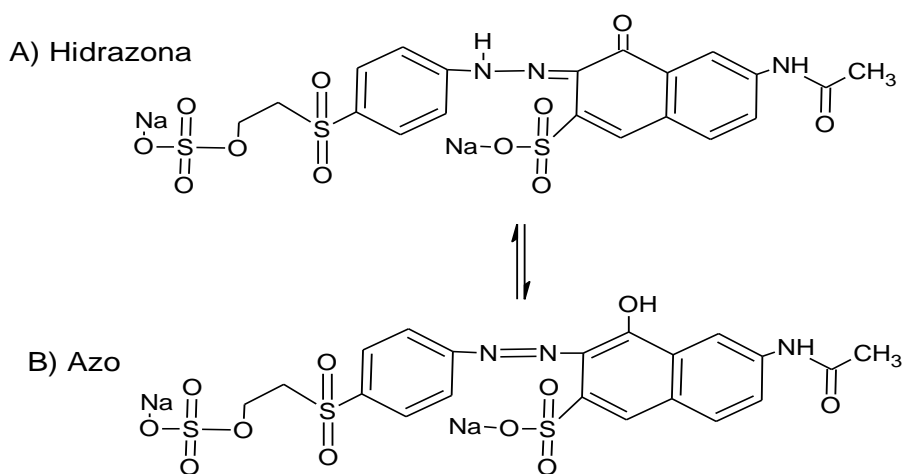
Processos de oxidação de corantes são baseados em investigações por espectrofotometria molecular na região do UV-Vis monitorando-se a absorção do grupo azo nesta região. Inicialmente foi realizado a caracterização do corante Reativo laranja 16 (RL16) por espectrofotometria UV-Vis molecular para determinar o comprimento de onda de máxima absorção (Figura 25).

Figura 25 – Espectro UV-Vis molecular de uma solução de $5,27 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante RL16 em água.



As bandas de absorção na região do ultravioleta são atribuídas às transições dos orbitais $\pi \rightarrow \pi^*$ ocorridas em 253 nm pela presença do anel benzênico e em 296 nm pela presença do naftaleno. As bandas de absorção na região do visível, ocorridas em 388 nm, são atribuídas às transições dos orbitais $n \rightarrow \pi^*$ da forma isomérica hidrazona (Figura 26A) e transições dos orbitais $\pi \rightarrow \pi^*$ da forma azo (Figura 26B) [86].

Figura 26 – Formas isoméricas do corante RL16. A) forma a azo com absorbância em 492 nm e B) forma hidrazona com absorbância em 388 nm.



Diante disso, foram realizados os estudos da atividade catalítica dos complexos, FeCyMt, FeCyMt- Na^+ e JBNMt- Na^+ para oxidação do RL16 acompanhados por

espectrofotometria UV-Vis molecular através da supressão da banda em máximo de 492 nm atribuída ao grupo cromóforo azo.

4.3.1 Oxidação do corante RL16 através dos catalisadores FeCyMt, FeCyMt-Na⁺ e JBNMt-Na⁺

No processo de oxidação do RL16 na presença dos catalisadores biomiméticos, foi utilizado o peróxido de hidrogênio como doador de oxigênio. Em comparação com outros oxidantes, tais como iodosilbenzeno, *terc*-butil hidroperóxido e ácido meta-cloroperoxibenzóico (m-cpba), este é um oxidante desejável pois, considerando a preocupação com a poluição ambiental, não gera resíduos tóxicos.

Inicialmente foram realizadas reações controle, em meio aquoso, na ausência do oxidante, ausência dos catalisadores e na presença somente da montmorilonita. A reação controle, na presença da argila montmorilonita, Mt e Mt-Na⁺, não apresentou mudança no espectro UV-Vis do corante, o que indica que o corante não é adsorvido pela argila. Também não foram observadas mudanças quando utilizados os catalisadores, FeCyMt, FeCyMt-Na⁺ e JBNMt-Na⁺, na ausência do oxidante mostrando que o sistema catalisador/oxidante é essencial para promover a oxidação do corante RL16.

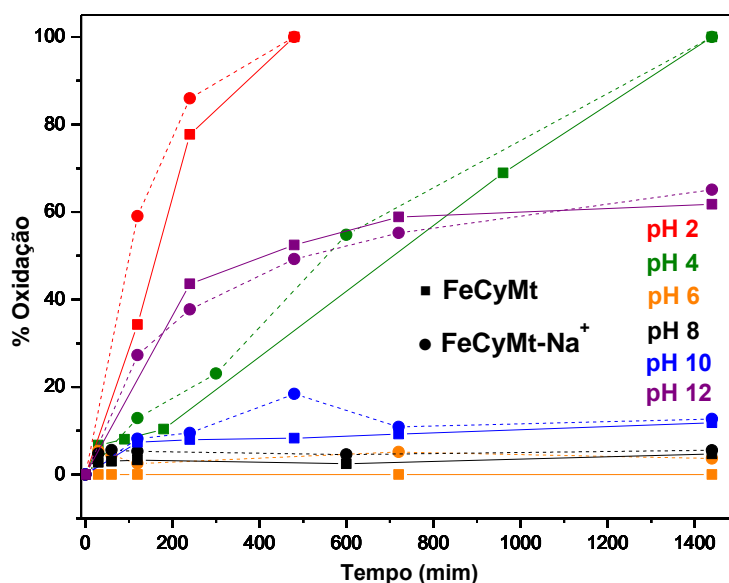
Embora os catalisadores, FeCy e JBN, sejam considerados eficientes na catálise de diversos substratos, tais como alcanos [42] e alcenos [87,88], não houve alteração nos espectros UV-Vis do corante RL16 na presença do peróxido de hidrogênio, indicando que este sistema, na condição estudada, não estava promovendo a oxidação do corante, pelo menos no que se refere à quebra da ligação azo.

4.3.1.1 Influência do pH

A oxidação de corantes azo é normalmente muito sensível ao pH, devido a presença de átomo de nitrogênio com diferente caráter básico [16]. Em meios ácidos, a oxidação ocorre preferencialmente no grupo azo, principalmente em meio fortemente oxidante, enquanto que em meios básicos ocorre no grupo amino [89]. Devido a esse comportamento, foi estudado a influência do pH na oxidação do corante RL16 pelo sistema catalisador/oxidante. As reações foram realizadas em pH 2, 4, 6, 8, 10 e 12 (Figuras 27 e 28), utilizando soluções de NaOH e HCl para o ajuste do pH desejado, e utilizando peróxido de hidrogênio (H₂O₂) como oxidante.

Nas reações de oxidação catalisadas por FeCyMt e FeCyMt- Na^+ (Figura 27), observou-se que, as reações ocorridas em pH 2 e 4, alcançaram o valor máximo de 100% e em pH 12, alcançaram os valores de 62% para FeCyMt e 65% para FeCyMt- Na^+ na oxidação do RL16. Destacando-se que, em pH 2, a oxidação ocorreu no tempo de 480 minutos, ou seja, três vezes menor que em pH 4. Notou-se, também, que em pH 6, 8 e 10 não houve o favorecimento do meio reacional para promover a oxidação do corante RL16.

Figura 27 – Reação de oxidação do corante RL16 em pH 2, 4, 6, 8, 10 e 12 pelos catalisadores FeCyMt (representado pelo quadrado com linha contínua) e FeCyMt- Na^+ (representado pelo círculo com linha pontilhada), na presença do H_2O_2 , monitorada no intervalo de tempo de 0 a 1440 minutos.

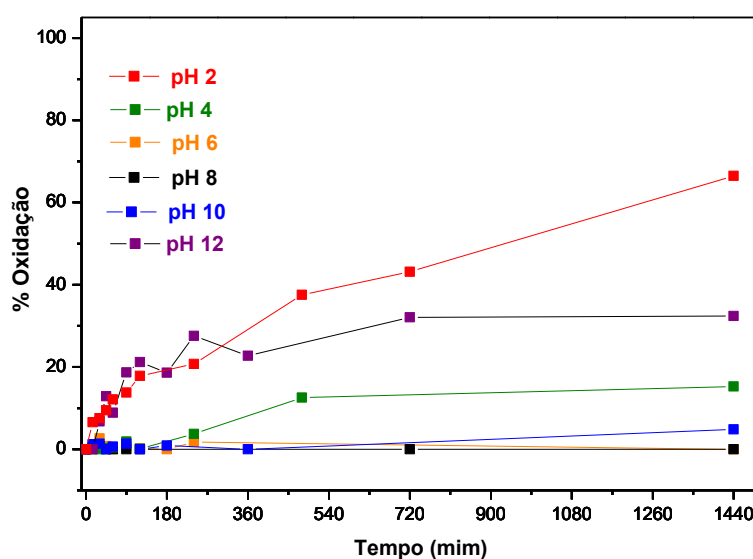


Em reações que se utilizam peróxidos, é possível a ocorrência de dois mecanismos para ativação do oxigênio: (I) clivagem homolítica da ligação O–O produzindo um radical RO^\bullet e; (II) clivagem heterolítica da ligação O–O [43,90]. Segundo a literatura, em complexos não-heme de ferro, assim como FeCy, existem duas possibilidades de formação de espécies reativas de alta valência, oxo $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ e oxo $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$, responsáveis na oxidação de diversos substratos orgânicos [91].

De acordo com os resultados obtidos, Figura 27, os altos percentuais de oxidação, pH 2 e 4, obtidos pelos catalisadores, FeCyMt e FeCyMt- Na^+ , sugerem que a oxidação do corante RL16 ocorreu através das espécies oxo-Fe de alta valência e que em pH 12, a oxidação, provavelmente, ocorreu através de espécies menos reativas.

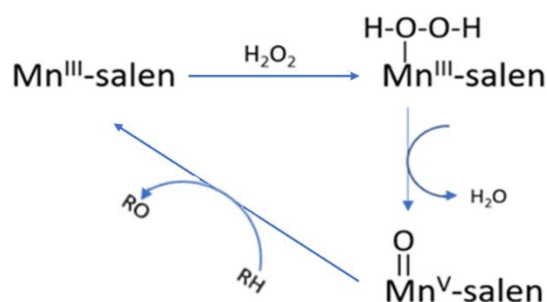
As reações catalisadas por JBNMt- Na^+ (Figura 28) apresentaram valores de 66% em pH 2 e 32% em pH 12 na oxidação do corante RL16. A atividade catalítica do JBNMt- Na^+ , conforme observou-se nas reações catalisadas por FeCyMt e FeCyMt- Na^+ , foi influenciada pelo pH reacional e que em pH 4, 6, 8 e 10 não houve o favorecimento do meio reacional para promover a oxidação do corante RL16.

Figura 28 – Reação de oxidação do corante RL16 em pH 2, 4, 6, 8, 10 e 12, catalisada por JBNMt- Na^+ , na presença de H_2O_2 , monitorada no intervalo de tempo de 0 a 1440 minutos.



Em reações que se utilizam de peróxidos como oxidante, conforme discutido anteriormente, existem duas possibilidades de rotas para a clivagem da ligação O–O do peróxido: clivagem homolítica da ligação O–O com formação de radicais RO^\bullet e intermediários pouco reativos e a clivagem heterolítica da ligação O–O formando espécies ativas. Segundo a literatura, em complexos à base de Schiff que possuem manganês(III) como metal central, assim como JBNMt- Na^+ , relatam que a espécie oxo $\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}$, formada através da clivagem heterolítica da ligação O–O, seja responsável pela transferência do átomo de oxigênio nas reações de oxidação descritos na Figura 29 [92].

Figura 29 – Mecanismo proposto para reação de oxidação de substratos (RH) através do catalisador JBNMt- Na^+ imobilizado na Mt- Na^+ utilizando H_2O_2 como oxidante.



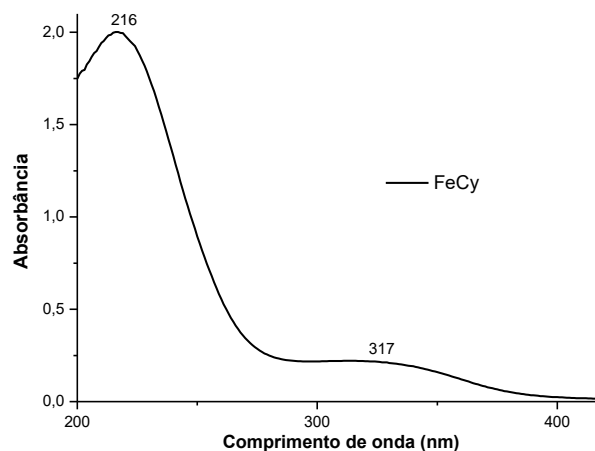
Fonte: Adaptada de Egekenze *et al.*, 2018 [92].

De acordo com os resultados obtidos, Figura 28, o alto valor percentual de oxidação, pH 2, obtido pelo catalisador JBNMt- Na^+ , sugere que a oxidação do corante RL16 ocorreu através da espécie de alta valência, oxo $\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}$, e que a oxidação ocorrida em menor percentual, pH 12, ocorreu através de espécies menos reativas.

Visto que as reações de oxidação do corante RL16, catalisadas por FeCyMt, FeCyMt- Na^+ e JBNMt- Na^+ , mostraram ser eficientes em meio ácido (pH 2/4) e no meio básico (pH 12), foram realizadas reações com os catalisadores FeCy e JBN, não suportados na montmorilonita, meio homogêneo, com a finalidade de realizar um estudo comparativo entre os resultados obtidos.

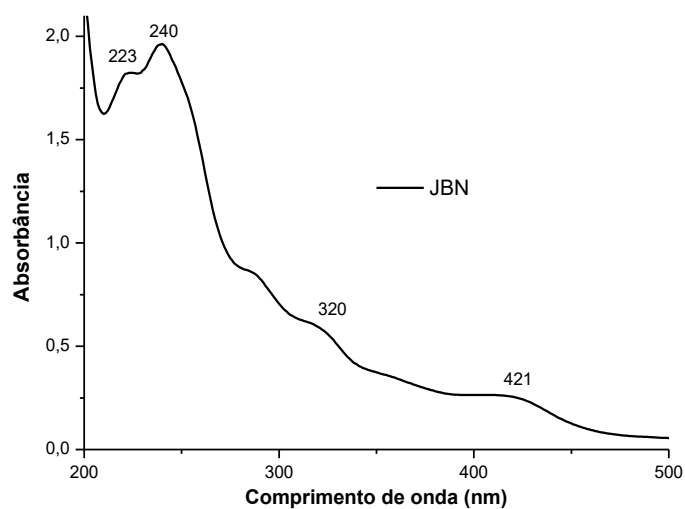
Inicialmente foi realizado a caracterização dos complexos FeCy (Figura 30) e JBN (Figura 31) por espectrofotometria UV-Vis molecular. O complexo FeCy (Figura 30), apresenta bandas de absorbância nas regiões de 216 e 317 nm ambas atribuídas à transição de carga do ligante cyclam para o metal $p\pi(\text{Cl}) \rightarrow 3d\pi^*$ [81].

Figura 29 – Espectro UV-Vis molecular de uma solução $4,05 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ do complexo FeCy em água.



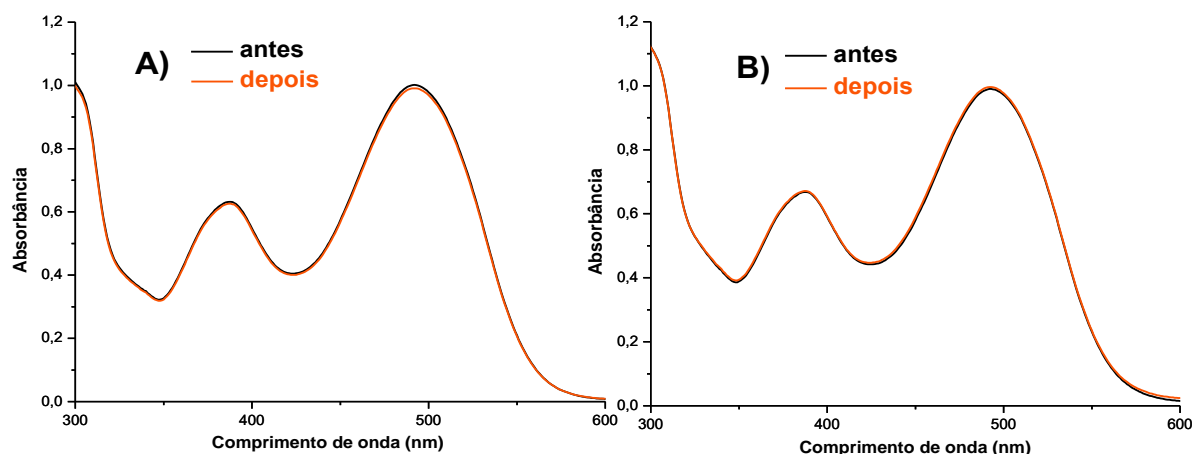
Para o espectro molecular do complexo JBN (Figura 30) foram observadas absorvências nas regiões de 320 e 421 nm atribuídas às transições, $\pi \rightarrow \pi^*$ dos orbitais moleculares localizados no grupo (-C=N) do azometano e $n \rightarrow \pi^*$ atribuídas aos pares de elétrons livres do nitrogênio do azometano, respectivamente [94].

Figura 30 – Espectro UV-Vis molecular de uma solução $4,47 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de JBN em MeOH.



Em seguida, foram realizados estudos espectrofotométricos do corante RL16 na presença dos catalisadores, FeCy e JBN, para verificar possíveis interações entre os dois compostos que pudessem bloquear o sítio catalítico do FeCy (Figura 31A) e JBN (Figura 31B).

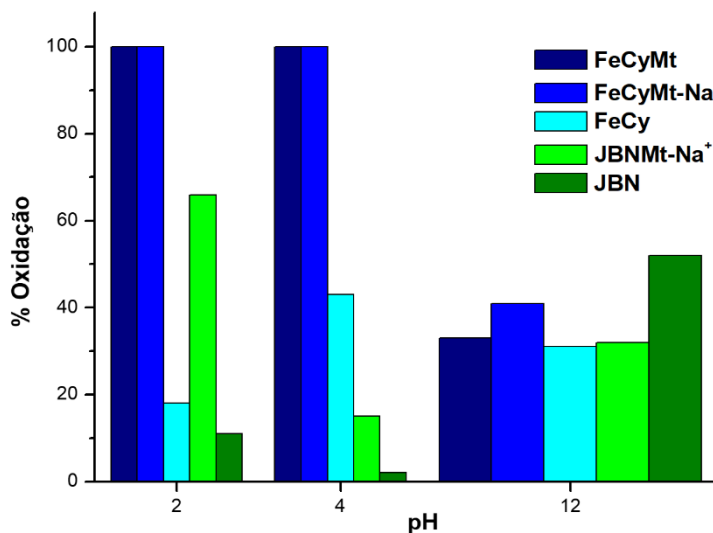
Figura 31 – Espectro de absorção de uma solução $5,27 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do corante RL16, antes e após a adição de uma alíquota de: A) $25 \text{ }\mu\text{L}$ de uma solução $1,66 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ do FeCy solubilizado em água e B) alíquota de $31 \text{ }\mu\text{L}$ de uma solução $1,34 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ do JBN solubilizado em MeOH.



Observou-se que, as bandas características do corante RL16 permaneceram inalteradas após a adição de $25 \text{ }\mu\text{L}$ de uma solução de FeCy ($1,66 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em água) e $31 \text{ }\mu\text{L}$ uma solução de JBN ($1,34 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em MeOH) sugerindo que não há interação entre o metal do catalisador e o corante ou qualquer outro tipo de interação entre esses compostos.

Os valores percentuais de oxidação do corante RL16, após o período de 1440 minutos, catalisadas por FeCyMt, FeCyMt- Na^+ , FeCy, JBNMt- Na^+ e JBN, na presença de H_2O_2 , são apresentadas na Figura 32.

Figura 32 – Porcentagem de oxidação do corante RL16 na presença dos catalisadores FeCyMt, FeCyMt- Na^+ , FeCy, JBNMt- Na^+ e JBN em pH 2, 4 e 12 após 1440 minutos.



As porcentagens de oxidação do corante RL16 obtidas em meio heterogêneo comparadas às porcentagens de oxidação em meio homogêneo, revelaram que os catalisadores FeCy e JBN apresentaram maior eficiência quando imobilizados na montmorilonita sugerindo que a argila montmorilonita mimetiza a cavidade proteica da enzima evitando a destruição do catalisador em meio fortemente básico ou ácido.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos na quantificação dos catalisadores, FAAS, revelaram que a metodologia utilizada para imobilizar os catalisadores na montmorilonita foi eficiente e, através dos padrões de raio X, foram confirmadas a presença destes catalisadores na região interlamelar da montmorilonita. A microscopia eletrônica de varredura e a espectroscopia de absorção na região do infravermelho revelaram que, a imobilização dos catalisadores na montmorilonita, preservaram a unidade estrutural da montmorilonita. As curvas termogravimétricas e suas derivadas revelaram que os catalisadores apresentaram alta estabilidade térmica confirmando assim, que a montmorilonita é um ótimo suporte sólido na imobilização desses catalisadores.

O pH do meio mostrou-se influenciar, significativamente, nos estudos de oxidação do corante reativo laranja 16 apresentando resultados com porcentagens de oxidação de 100%.

Os catalisadores em meio heterogêneo apresentaram maior eficiência que em meio homogêneo confirmando que a montmorilonita é capaz de mimetizar a cavidade proteica das enzimas evitando assim, a destruição do catalisador no meio reacional e na presença de peróxido.

REFERÊNCIAS

- [1] Zanoni, M. V. B.; Yamanaka, H. *Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento*. Ed. Cultura Acadêmica, **2016**.
- [2] Dallago, R. M.; Smaniotto, A. Resíduos sólidos de cortumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso, *Química Nova*. **2005**, 28, 3, 433-437.
- [3] Chung, K. T. Azo Dyes and Human Health: A Review, *Journal of Environmental Science and Health Part C Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology Reviews*. **2016**, 34, 4, 233-261.
- [4] Hunger, K. On the toxicology and metabolism of azo dyes, *Chimia*. **1994**, 48, 520-522.
- [5] Bowman-James, K. *Macrocyclic Ligands. Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, 2ed. **2011**.
- [6] Khan, M. O.; Keizer, J.; Amoyaw, P. N.; Hossain, M. F.; Vargas, M.; Le, J. G.; Simpson, N. C.; Roewe, K. D.; Freeman, T. N.; Hasley, T. R.; Maples, R. D.; Archibald, S. J.; Hubin, T. J. Discovery of Antischistosomal Drug Leads Based on Tetraazamacrocyclic Derivatives and Their Metal Complexes, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*. **2016**, 60,9, 5331-5336.
- [7] Modi, C. K.; Vithalani, R. S.; Patel, D. S.; Som, N. N.; Jha, P. K. Zeolite-Y entrapped metallo-pyrazolone complexes as heterogeneous catalysts: Synthesis, catalytic aptitude and computational investigation, *Microporous and Mesoporous Materials*. **2018**, 261, 275–285.
- [8] Bahramian, B.; Mirkhani, V.; Moghadam, M.; Tangestaninejad, S. Manganese (III) salen immobilized on montmorillonite as biomimetic alkene epoxidation and alkane hydroxylation catalyst with sodium periodate, *Catalysis Communications*. **2006**, 7, 289-296.
- [9] Paiva, L. B.; Morales, A. R.; Díaz, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização, *Cerâmica*. **2008**, 54, 330, 213-226.
- [10] Patricio, J. S.; Hotza, D.; De Noni Júnior, A. Argilas adsorventes aplicadas à clarificação de óleos vegetais, *Cerâmica*. **2014**, 60, 171-178.
- [11] Bernard, J. P. A brief history of natural dyes. 2017. <http://www.fsw.cc/natural-dyes-history/> (acesso março, 2019)
- [12] Le Couteur, P.; Burreson, J. *Os botões de Napoleão: As 17 moléculas que mudaram a história*. **2006**; p149-166.
- [13] Peixoto, F.; Marinho, G.; Rodrigues, K. Corantes têxteis: Uma revisão, *Holos*. **2013**, 5, 98-106.
- [14] Waring, D. R.; Hallas, G. *The Chemistry and Application of Dyes*. New York: Plenum Press, **1990**.
- [15] Shankarling, G. S.; Deshmukh, P. P.; Joglekar, A. R. Process Intensification in Azo Dyes, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2017**, 5, 4, 3302-3308.
- [16] Li, R.; Song, X.; Huang, Y.; Fang, Y.; Jia, M.; Ma, W. Visible-light photocatalytic degradation of azo dyes in water by Ag₃PO₄: An unusual dependency between adsorption and the degradation rate on pH value, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **2016**, 421, 57-65.

- [17] Won, S. W.; Choi, S. B.; yun, Y. Performance and mechanism in binding of Reactive Orange 16 to various types of sludge, *Biochemical Engineering Journal*. **2006**, 28, 208-214.
- [18] Tizaoui, C.; Grima, N. Kinetics of the ozone oxidation of Reactive Orange 16 azo-dye in aqueous solution, *Chemical Engineering Journal*. **2011**, 173, 463-473.
- [19] ABIT. O Setor Têxtil e de Confecção e os Desafios da Sustentabilidade. <http://www.abit.org.br/cont/cartilha-industria-textil> (acesso maio, 2018).
- [20] COMEX STAT. Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços. <http://comexstat.mdic.gov.br/pt/home> (acesso junho, 2018)
- [21] BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio ambiente, CONAMA. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646> (acesso maio, 2018)
- [22] UNIÃO EUROPEIA. Directiva (CE) n.º 850/2004 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 29 de Abril de 2004 relativo a poluentes orgânicos persistentes e que altera a Directiva 79/117/CEE. https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:12b4b385-4be2-4a2f-9860-cb6f129b1977.0001.01/DOC_1&format=PDF (acesso junho, 2018)
- [23] Guaratini, C. C. I.; Zaroni, M. V. B. Corantes têxteis, *Química Nova*. **2000**, 23, 1, 71-78.
- [24] Denisov, I. G.; Makris, T. M.; Sligar, S. G.; Schlichting, I. Structure and Chemistry of Cytochrome P450, *Chemical Reviews*. **2005**, 105, 2253-2277.
- [25] Omura, T.; Sato R. A new cytochrome in liver microsomes, *The Journal Biological Chemistry*. **1962**, 27, 1375-1376.
- [26] Mansuy, D. Cytochromes P-450 and model systems: great diversity of catalyzed reactions, *Pure and Applied Chemistry*. **1994**, 66, 4, 737-744.
- [27] Dolphin, D.; Traylor, T. G.; Xie, L. Y. Polyhaloporphyrins: Unusual Ligands for Metals and Metal-Catalyzed Oxidations, *Accounts of Chemical Research*. **1997**, 30, 251-259.
- [28] Jung, C. The mystery of cytochrome P450 Compound I A mini-review dedicated to Klaus Ruckpaul, *Biochimica et Biophysica Acta*. **2011**, 1814, 46-57.
- [29] Montellano, P. R. O. Hydrocarbon Hydroxylation by Cytochrome P450 Enzymes, *Chemical Reviews*. **2010**, 110, 2, 932-948.
- [30] Nature. Bioinspired materials. <https://www.nature.com/subjects/bioinspired-materials> (acesso março, 2018)
- [31] Vullev, V. I. From Biomimesis to Bioinspiration: What's the Benefit for Solar Energy Conversion Applications?, *Journal of Physical Chemistry Letters*. **2011**, 2,5, 503-508.
- [32] Dujardin, E.; Mann, S. *Bio-inspired Materials Chemistry*. **2002**, vol 14, 775-788.
- [33] Curtis, N. F. Macrocyclic coordination compounds formed by condensation of metal-amine complexes with aliphatic carbonyl compounds, *Coordination Chemistry Reviews*. **1968**, 3, 3-47.

- [34] Alves, L. G.; Munhá, R. F.; Martins, A. M. Synthesis and Reactivity of Cyclam-based Zr(IV) Complexes, *Inorganica Chimica Acta*. **2019**, 490, 204–214.
- [35] Hadian-Dehkordi, L.; Hosseini-Monfared, H.; Aleshkevych, P. A novel chiral manganese-tetraamide macrocycle complex covalently attached to magnetite as recyclable catalyst for aerobic asymmetric epoxidation of olefins, *Inorganica Chimica Acta*. **2017**, 462, 142-151.
- [36] Doro, F. G.; Ferreira, K. Q.; Rocha, Z. N.; Caramori, G. F.; Gomes, A. J.; Tfouni, E. The versatile ruthenium(II/III) tetraazamacrocyclic complexes and their nitrosyl derivatives, *Coordination Chemistry Reviews*. **2016**, 306, 2, 652-677.
- [37] Alves, L. G.; Pinheiro, P. F.; Feliciano, J. R.; Dâmaso, D. P.; Leitão, J. H.; Martins, A. M. Synthesis, antimicrobial activity and toxicity to nematodes of cyclam derivatives, *International Journal of Antimicrobial Agents*. **2017**, 49, 5, 646-649.
- [38] Jasmin, J. P.; Ouhenia-Ouadahi, K.; Miserque, F.; Dumas, E.; Cannizzo, C.; Chaussé, A. Straightforward grafting approach for cyclam-functionalized screen-printed electrodes for selective Cu(II) determination, *Electrochimica Acta*. **2016**, 200, 115-122.
- [39] Bereczki, H. F.; Daróczy, L. Fábián, I.; Lázár, I. Sol-gel synthesis, characterization and catalytic activity of silica aerogels functionalized with copper(II) complexes of cyclen and cyclam, *Microporous and Mesoporous Materials*. **2016**, 234, 392-400.
- [40] Vasconcellos, L. C. G.; Oliveira, C. P.; Castellano, E. E.; Ellena, J.; Moreira, I. S. Structure and properties of iron–cyclam complex of 2-aminophenol, *Polyhedron*. **2001**, 20, 6, 493–499.
- [41] Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry Of The Transition Metals. Sixth Edition*; Wiley, **2014**.
- [42] Pariyar, A.; Bose, S.; Biswas, A. N.; Barmanc, S.; Bandyopadhyay, P. A non-heme cationic Fe(III)-complex intercalated in montmorillonite K-10: synthesis, characterization and catalytic alkane hydroxylation with H₂O₂ at room temperature, *Catalysis Science & Technology*. **2014**, 4, 3180-3185.
- [43] Tyagi, N.; Singh, O.; Ghosh, K. Non-heme iron(III) complex with tridentate ligand: Synthesis, structures and catalytic oxidations of alkanes, *Catalysis Communications*. **2017**, 95, 83-87.
- [44] Barbosa, H. F. G.; Cavalheiro, É. T. G. The influence of reaction parameters on complexation of Zn(II) complexes with biopolymeric Schiff bases prepared from chitosan and salicylaldehyde, *International Journal of Biological Macromolecules*. **2019**, 121, 1179–1185.
- [45] Zhang, J.; Xu, L.; Wong, W. Y. Energy materials based on metal Schiff base complexes, *Coordination Chemistry Reviews*. **2018**, 355, 180-198.
- [46] Kumaravel, G.; Utthra, P. P.; Raman, N. Exploiting the biological efficacy of benzimidazole based Schiff base complexes with L-Histidine as a co-ligand: Combined molecular docking, DNA interaction, antimicrobial and cytotoxic studies, *Bioorganic Chemistry*. **2018**, 77, 269–279.
- [47] Palanimurugan, A.; Kulandaisamy, A. DNA, in vitro antimicrobial/anticancer activities and biocidal based statistical analysis of Schiff base metal complexes derived from salicylaldehyde-

4-imino-2,3-dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-one and 2-aminothiazole, *Journal of Organometallic Chemistry*. **2018**, 861, 263-274.

[48] Romanowski, G.; Kira, J.; Wera, M. Synthesis, structure, spectroscopic characterization and catalytic activity of chiral dioxidomolybdenum(VI) Schiff base complexes derived from R(-)-2-amino-1-propanol, *Inorganica Chimica Acta*. **2018**, 483, 156–16.

[49] Egekenze, R.; Yilma Gultneh, Y.; Butcher, R. Catalysis of alkene epoxidation by manganese(II) and (III) complexes of both Schiff base and reduced Schiff base ligands utilizing environmentally benign H₂O₂, *Polyhedron*. **2018**, 144, 198–209.

[50] Lagerspets, E.; Lagerblom, K.; Heliövaara, E.; Hiltunen, O.; Moslova, K.; Nieger, M.; Repo, T. Schiff base Cu(I) catalyst for aerobic oxidation of primary alcohols, *Molecular Catalysis*. **2019**, 468, 75–7.

[51] Yuan, G.; Jiang, H.; Zhang, L.; Liu, Y.; Cui, Y. Metallosalen-based crystalline porous materials: Synthesis and property, *Coordination Chemistry Reviews*. **2019**, 378, 483-499.

[52] White, R. E. *Princípios e Práticas da Ciência do solo: O solo como um recuso natural*, 4 ed; Andrei, **2009**.

[53] Lozano-Morales, V.; Gardi, I.; Nir, S.; Undabeytia, T. Removal of pharmaceuticals from water by clay-cationic starch sorbents, *Journal Cleaner Production*. **2018**, 190, 703-711.

[54] Edathil, A. A.; Pal, P.; Banat, F. Alginate clay hybrid composite adsorbents for the reclamation of industrial lean methyldiethanolamine solutions, *Applied Clay Science*. **2018**, 156, 213-223.

[55] Cardoso, R.; Pires, I.; Duarte, S. O. D.; Monteiro, G.A. Effects of clay's chemical interactions on biocementation, *Applied Clay Science*. **2018**, 156, 96-103.

[56] Olusegun, S. J.; Lima, L. F. S.; Mohallem, N. D. S. Enhancement of adsorption capacity of clay through spray drying and surface modification process for wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal*. **2018**, 334, 1719-1728.

[57] Maisanaba, S.; Guzmán-Guillén, R.; Puerto, M.; Gutiérrez-Praena, D.; Ortuño, N.; Jos. A. In vitro toxicity evaluation of new silane-modified clays and the migration extract from a derived polymer-clay nanocomposite intended to food packaging applications, *Journal Hazardous Materials*. **2018**, 341, 313-320.

[58] Silva-Valenzuela, M. G.; Chambi-Peralta, M. M.; Sayeg, I. J.; Carvalho, F. M. S.; Wang, S. H.; Valenzuela-Díaz, F. R. Enrichment of clay from Vitoria da Conquista (Brazil) for applications in cosmetics, *Applied Clay Science*. **2018**, 155, 111-119.

[59] Golmohamadpoor, A.; Bahramian, B.; Shafiee, A.; Ma'mani, L. Molybdenum complex supported on amine-functionalized natural sepiolite-type clay mineral as a recyclable inorganic-organic hybrid catalyst for epoxidation of alkenes, *Materials Chemistry and Physics*. **2018**, 218, 326-335.

[60] Santos, P. S. *Ciência e tecnologia de argilas. Segunda edição*; Edgard Blücher LTDA: São Paulo, vol 1; **1989**.

- [61] Murray, H. H. Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays, *Developments in Clay Science*. **2006**, 2, 1-180.
- [62] Aguiar, M. R. M. P.; Novas, A. C.; Guarino, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos, *Química Nova*. **2002**, 25,6b, 1145-1154.
- [63] Silva, A. R. V.; Ferreira, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*. **2008**, 3, 3, 26-35.
- [64] Madejová, J. FTIR techniques in clay mineral studies, *Vibrational Spectroscopy*. **2003**, 31, 1–10.
- [65] Hartwell, J. M. The diverse uses of montmorillonite, *Clay Minerals*. **1965**, 6, 111-118.
- [66] Farias, M. Síntese, caracterização de catalisadores e estudo de suas atividades catalíticas na epoxidação de óleos vegetais. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, **2010**.
- [67] Kadwa, E.; Friedrich, H. B.; Bala, M. D. Characterisation and application of montmorillonite-supported Fe Schiff base complexes as catalysts for the oxidation of n-octane, *Applied Clay Science*. **2014**, 95, 340-347.
- [68] Farias, M.; Martinelli, M.; Rolim, G. K. Immobilized molybdenum acetylacetonate complex on montmorillonite K-10 as catalyst for epoxidation of vegetable oils, *Applied Catalysis A: General*. **2011**, 403, 119-127.
- [69] Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. E.; Teller, E. On a theory of the van der waals adsorption of gases, *Journal of the American Chemical Society*. **1940**, 62, 7, 1723–1732.
- [70] Martinez-Lorente, M. A.; Battioni, P.; Kleemiss, W.; Bartoli, J. F.; Mansuy, D. Manganese porphyrins covalently bound to silica and montmorillonite K10 as efficient catalysts for alkene and alkane oxidation by hydrogen peroxide, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **1996**, 113, 343-353.
- [71] Santangelo, S.; Messina, G.; Piperopoulos, E.; Lanza, M.; Faggio, G.; Milone, C. Effect of Fe load on the synthesis of C nanotubes by isobutane decomposition over Na-exchanged montmorillonite-clay catalysts, *Diamond and Related Materials*. **2012**, 23, 54–60.
- [72] Barros, V.; Faria, A.; Macleod, T.; Moraes, L.; Assis, M. Ironporphyrin immobilized onto montmorillonite as a biomimetical model for azo dye oxidation, *International Biodeterioration & Biodegradation*. **2008**, 61, 337–344.
- [73] Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Fundamentos de química analítica. Oitava edição*; Cengage Learning: São Paulo, **2008**.
- [74] Kenawy, E.; Ayman A. Ghfara, A. A.; Wabaidurb, S. M.; Khanb, M. A.; Siddiquib, M. R.; Alothmanb, Z. A.; Alqadamib, A. A.; Hamid, M. Cetyltrimethylammonium bromide intercalated and branched polyhydroxystyrene functionalized montmorillonite clay to sequester cationic dyes, *Journal of Environmental Management*. **2018**, 219, 285–293.

- [75] Kuźniarska-Biernacka, I.; Pereira, C.; Carvalho, A. P.; Pires J.; Freire, C. K10-Montmorillonite as Support for a Cationic Manganese(III)-salen Complex, *Journal of the Brazilian Chemical Society*. **2009**, 20, 7, 1320-1326.
- [76] Zhou, X.; Ji, H. Manganese porphyrin immobilized on montmorillonite: a highly efficient and reusable catalyst for the aerobic epoxidation of olefins under ambient conditions, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. **2012**, 16, 1032–1039.
- [77] Rangel-Rivera, P.; Bachiller-Baeza, M. B.; Galindo-Esquivel, I.; Rangel-Porras, G. Inclusion of Ti and Zr species on clay surfaces and their effect on the interaction with organic molecules, *Applied Surface Science*. **2018**, 445, 229–241.
- [78] Martins, M. G.; Martins, D. O. T. A.; Carvalho, B. L. C.; Mercante, L. A.; Soriano, S.; Andruh, M.; Vieira, M. D.; Vaz, M. G. F. Synthesis and characterization of montmorillonite clay intercalated with molecular magnetic compounds, *Journal of Solid State Chemistry*. **2015**, 228, 99–104.
- [79] Parida, K.; Varadwaj, G. B. B.; Sahu, S.; Sahoo, P. C. Schiff Base Pt(II) Complex Intercalated Montmorillonite: A Robust Catalyst for Hydrogenation of Aromatic Nitro Compounds at Room Temperature, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. **2011**, 50, 13, 7849–7856.
- [80] Cubillos, J.; Hölderich, W. Jacobsen's catalyst anchored on Al-MCM-41 and NH₂ group modified Si-MCM-41 as heterogeneous enantioselective epoxidation catalyst using in situ generated dimethyldioxirane as oxidant, *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*. **2007**, 31-47.
- [81] Pontes, D. L. Estudo de complexos de Ferro-cyclam com ligantes carboxilados e polinitrilados. Tese de doutorado. Universidade Federal do Ceará, **2008**.
- [82] Harun, F. W.; Mahamat Nor, S. B. M.; Othman, S. S. Preparation and Characterization of Immobilized Molybdenum Complex on Pillared Montmorillonite K-10, *Malaysian Journal of Science, Health & Technology*. **2018**, 1, 1, 21-24.
- [83] Ainurofiq, A.; Nurcahyo, I. F.; Yulianto, R. Preparation, characterization and formulation of nanocomposite matrix na-montmorillonite intercalated medium molecular weight chitosan for theophylline sustained release tablete, *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. **2014**, 6, 11, 131-137.
- [84] Shokri, E.; Yegani, R.; Pourabbas, B.; Ghofrani, B. Evaluation of modified montmorillonite with di-cationic surfactants as efficient and environmentally friendly adsorbents for arsenic removal from contaminated water, *Water Science & Technology Water Supply*. **2017**, 18(2):ws2017077.
- [85] Shanmugaraj, A. M.; Rhee, K. Y.; Ryu, S. H. Influence of dispersing medium on grafting of aminopropyltriethoxysilane in swelling clay materials, *Journal of Colloid and Interface Science*. **2006**, 298, 854–859.
- [86] Mitrović, J.; Radović, M.; Bojić, D.; Anđelković, T.; Purenović, M.; Bojić, A. Decolorization of the textile azo dye Reactive Orange 16 by the UV/H₂O₂ process, *Journal of the Serbian Chemical Society*. **2012**, 77, 4, 465–481.
- [87] Pietikinen, P. Catalytic and Asymmetric Epoxidation of Unfunctionalized Alkenes with Hydrogen Peroxide and (Salen)Mn(III) Complexes, *Tetrahedron Letters*. **1994**, 35, 6, 941-944.

- [88] Mac Leod, T. C. O.; Palaretti, V.; Barros, V. P.; Faria, A. L.; Silva, T. A.; Assis, M. D. Jacobsen catalyst immobilized on chitosan membrane as interface catalyst in organic/aqueous system for alkene oxidation, *Applied Catalysis A: General*. **2009**, 361, 152–159.
- [89] Oakes, J.; Gratton, P. Kinetic investigations of the oxidation of Methyl Orange and substituted arylazonaphthol dyes by peracids in aqueous solution, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. **1998**, 2563-2568.
- [90] Nam, W.; Ho, R.; Valentine, J. S. Iron-Cyclam Complexes as Catalysts for the Epoxidation of Olefins by 30% Aqueous Hydrogen Peroxide in Acetonitrile and Methanol, *Journal of the American Chemical Society*. **1991**, 113, 7052-7054.
- [91] Lyakin, O. Y.; Bryliakov, K. P.; Talsi, E. P. Non-heme oxoiron(V) intermediates in chemo-, regio- and stereoselective oxidation of organic substrates, *Coordination Chemistry Reviews*. **2019**, 384, 126-139.
- [92] Egekenze, R. N.; Gultneh, Y.; Butcher, R. Mn(III) and Mn(II) complexes of tridentate Schiff base ligands; synthesis, characterization, structure, electrochemistry and catalytic activity, *Inorganica Chimica Acta*. **2018**, 478, 232–242.
- [93] Palaretti, V.; Lelo, M. R.; Faria, A. L.; Silva, T. A.; Barros, V. P.; Assis, M. D. Preparação, caracterização e atividade do catalisador de Jacobsen imobilizado em quitosana na oxidação de alcenos. 25 ° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, Poços de Caldas: Minas Gerais, 20-23 de maio de **2002**.